

**Charakterisierung der auf Kieselgel geträgerten ionischen  
Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] zum Einsatz in der Gastrocknung**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften  
der Universität Bayreuth  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

von  
M. Sc. Florian Rudolf Radakovitsch  
aus  
Neuendettelsau

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess
Zweitgutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Peter Wasserscheid
Tag der mündlichen Prüfung:	15.07.2021

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik  
Universität Bayreuth  
2021



*„Es erscheint immer unmöglich, bis es jemand getan hat.“*

Nelson Mandela

*„Der geschulte Mann erstrebt in jedem Fachgebiet keine größere Genauigkeit, als das Wesen des Gegenstandes (vernünftigerweise) zulässt.“*

Aristoteles, Nikomachische Ethik

***Für meine Eltern***





## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die zum Erfolg dieser Dissertation beigetragen haben.

Besonderer und herzlicher Dank gilt meinem geschätzten Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess, der mir diese Arbeit am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik ermöglicht hat. Vielen Dank für die hilf- und lehrreichen fachlichen Diskussionen, das in mich und meine Arbeit gesetzte Vertrauen, der mir gewährten Freiheiten bei der Ausgestaltung meiner Promotion sowie den stets hohen Ansprüchen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Peter Wasserscheid für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Großer Dank gilt Herrn Dr. rer. nat. Wolfgang Korth für seine stets hilfreichen Anmerkungen und das umfassende Lektorat meiner Arbeit.

Bei Herrn Dr.-Ing. Christoph Kern möchte ich mich für die Unterstützung während meiner Zeit am Lehrstuhl bedanken.

Zudem möchte ich mich ganz herzlich bei den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls Birgitta Brunner und Jörg Gerchau bedanken. Eure kompetente Unterstützung in Fragestellungen der chemischen Analytik und der Errichtung von Versuchsanlagen hat wesentlich zum Erfolg der vorliegenden Arbeit beigetragen.

Für die schöne Zeit am Lehrstuhl CVT möchte ich mich bei meinen (ehemaligen) Kollegen bedanken. Ich danke für die fachlichen Diskussionen, die tatkräftige Unterstützung, die stets gute Zusammenarbeit sowie den freundschaftlichen Beziehungen. Besondere Erwähnung verdient die meist entweder fachlich konstruktive oder persönlich bereichernde Mittagspause. Zudem möchte ich mich bei allen meinen damaligen studentischen Mitarbeitern Cornelius Sommer, Jonas Frank, Alexandra Anastasijevic, Katharina Wieland und Aliena Lamberty bedanken.

Den Mitarbeitern der Universität in den Werkstätten (Mechanikwerkstatt, Glasbläserei) und der zentralen Analytik bin ich für Ihre Unterstützung dankbar.

Größter Dank gilt meinen Eltern für den immerwährenden Rückhalt und der Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung. Auch bei meinen Geschwistern und meiner liebsten Sarah möchte ich mich ganz herzlich für die aufgebrachte Geduld und den aufbauenden Worten in der Promotionszeit bedanken. Ich danke euch allen von ganzem Herzen!



## Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

### Beiträge in Fachzeitschriften

- Radakovitsch, F., Jess, A.: Gas drying using [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] supported on silica gel in fixed-bed – study on process behavior, mass transport and modeling. *Chemical Engineering Journal* (online verfügbar seit 31.08.2021). DOI: 10.1016/j.cej.2021.132129.
- Radakovitsch, F., Jess, A.: Gas dehydration using the ionic liquid [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] supported on silica gel – structural and water vapor sorption properties. *Chemical Engineering Journal* (2020) 398. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124689.
- Radakovitsch, F., Heym, F., Jess, A.: Gas Drying using Supported Ionic Liquids. *Chemical Engineering Transactions* (2018) 69. DOI: 10.3303/CET1869112.

### Tagungs- und Kongressbeiträge

- Radakovitsch, F., Jess, A.: *Gas drying using supported ionic liquids (state of research 05/2019)*. Leipziger Symposium on Dynamic Sorption 2019 – Advanced Sorbent Materials on the Way to Application, Leipzig, 14.05.2019 (Poster).
- Radakovitsch, F., Jess, A.: *Gas drying using supported ionic liquids (state of research 09/2018)*. 11<sup>th</sup> International Conference on Distillation & Absorption 2018, Florenz, 16.09.2018 – 19.09.2018 (Poster).
- Radakovitsch, F., Heym, F., Jess, A.: *Gas drying using supported ionic liquids (state of research 05/2018)*. Jahrestreffen Reaktionstechnik 2018, Würzburg, 07.05.2018 – 09.05.2018 (Poster).
- Radakovitsch, F., Heym, F., Jess, A.: *Sorption of water with supported ionic liquids*. Jahrestreffen Reaktionstechnik 2017, Würzburg, 22.04.2017 – 24.04.2017 (Poster).



# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Hintergrund der Arbeit.....</b>	<b>3</b>
2.1 Ionische Flüssigkeiten.....	3
2.1.1 Definition, Aufbau und physikalische Eigenschaften .....	3
2.1.2 Ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Wasserdampf .....	5
2.1.3 Auswahl der IL [EMIM][MeSO <sub>3</sub> ] für den Einsatz in der Gastrocknung .....	7
2.1.4 Eigenschaften der IL [EMIM][MeSO <sub>3</sub> ] und ihrer Mischungen mit Wasser.....	11
2.2 Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten auf porösen Trägermaterialien .....	13
2.2.1 Kenngrößen von SILP-Materialien für einen Einsatz im Festbett.....	14
2.2.2 Stofftransport in SILP-Materialien.....	16
2.2.3 Ionische Flüssigkeiten geträgert auf Kieselgel.....	17
2.3 Sorptionsisothermen von Wasserdampf.....	21
2.3.1 Adsorptionsisothermen auf Kieselgel.....	23
2.3.2 Absorptionsisothermen in [EMIM][MeSO <sub>3</sub> ] .....	25
2.3.3 Mathematische Beschreibung von Sorptionsisothermen .....	27
2.4 Verfahren zur Trocknung von Gasströmen .....	29
2.4.1 Stand der Technik der adsorptiven Gastrocknung .....	30
2.4.2 Prozessdynamik von Adsorptionsprozessen .....	32
<b>3 Zielsetzung und Umfang der Untersuchungen.....</b>	<b>35</b>
<b>4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung .....</b>	<b>37</b>
4.1 Materialien, Vorbehandlung und Herstellung der SILP-Systeme.....	37
4.2 Analytische Methoden .....	38
4.3 Bestimmung der Dichte und der Partikelporosität .....	40
4.4 Messung der Sorptionsisothermen von Wasserdampf.....	41
4.5 Gravimetrische Sorptionsmessungen am Einzelpartikel.....	42
4.6 Anlagenaufbau und verfahrenstechnische Untersuchungen im Festbett .....	43
4.6.1 Anlagenaufbau.....	43
4.6.2 Versuchsdurchführung .....	47
4.6.3 Versuchsauswertung .....	50

<b>5 Versuchsergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>53</b>
5.1 Physikalische Eigenschaften und Struktur der Ausgangs- und der SILP-Materialien ....	53
5.1.1 Eigenschaften und Struktur der reinen Kieselgelträger .....	53
5.1.2 Dichte der IL [EMIM][MeSO <sub>3</sub> ] und ihrer Mischungen mit Wasser .....	55
5.1.3 Eigenschaften und Struktur der SILP-Materialien .....	57
5.2 Sorptionsgleichgewichte von Wasserdampf (Träger, IL, SILP) .....	71
5.2.1 Adsorption auf den (reinen) Kieselgelträgern .....	71
5.2.2 Absorption in reinem [EMIM][MeSO <sub>3</sub> ] .....	72
5.2.3 Sorptionsisothermen und -verhalten der SILP-Materialien .....	77
5.3 Kinetische Untersuchungen zur Wasserdampfsorption.....	89
5.3.1 Modellierung der Sorption von Wasserdampf am Einzelpartikel und im Festbettprozess .....	89
5.3.2 Kinetische Untersuchungen am Einzelpartikel .....	97
5.3.3 Kinetische Untersuchungen im Festbett .....	104
5.3.3.1 Einfluss der Beladung bzw. des Porenfüllgrades an IL .....	104
5.3.3.2 Einfluss des mittleren Porendurchmessers .....	114
5.3.3.3 Einfluss des Gesamtdruckes .....	119
5.3.3.4 Einfluss der Bettlänge.....	122
5.3.3.5 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit.....	124
5.3.3.6 Einfluss des Wasserdampfgehaltes .....	125
5.3.3.7 Einfluss der Temperatur .....	130
5.3.3.8 Desorption / Regeneration des Festbettes .....	134
5.3.3.9 Optimaler Betriebspunkt.....	136
5.4 Simulation eines technischen Festbett-Sorptionsprozesses .....	139
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>145</b>
<b>7 Summary and Outlook.....</b>	<b>153</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>161</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>185</b>

# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## Lateinische Buchstaben

$a_1, a_2$	Parameter der Korrelation der Dichte für binäre [EMIM][MeSO <sub>3</sub> ]/H <sub>2</sub> O-Mischungen, Gl. (5.1)	kg m <sup>-3</sup>
$a_3, a_4$	Parameter der Korrelation der Dichte für binäre [EMIM][MeSO <sub>3</sub> ]/H <sub>2</sub> O-Mischungen, Gl. (5.1)	-
$a_{BET}$	massenspezifische innere Oberfläche eines porösen Stoffes aus der BET-Analyse	m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>
$a_f$	Freundlich-Koeffizient	kg <sub>H2O</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup> Pa <sup>-b<sub>f</sub></sup>
$a_{Pore,IL}$	massenspezifische innere Oberfläche einer mit IL beschichteten bzw. gefüllten Pore	m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>
$A_{IP}$	planarer Flächenbedarf eines (würfelförmigen) IL-Ionenpaares	m <sup>2</sup>
$A_K$	Querschnittsfläche der Kolonne	m <sup>2</sup>
$A_{OH,Fläche}$	verfügbare Fläche für eine Oberflächenhydroxylgruppe (OH-Gruppe) auf dem Kieselgelträger	m <sup>2</sup>
$b_{1,i}, b_{2,i}$	Parameter der Korrelation der Dichte für binäre [EMIM][MeSO <sub>3</sub> ]/H <sub>2</sub> O-Mischungen, Gl. (5.2)	-
$b_f$	Freundlich-Exponent	-
$c_{m,H2O}$	absolute Feuchte bzw. Massenkonzentration an Wasserdampf	kg <sub>H2O</sub> Nm <sup>-3</sup>
$c_{m,i}$	Massenkonzentration der Komponente $i$	kg <sub>i</sub> Nm <sup>-3</sup>
$c_{OH}$	Konzentration der Oberflächenhydroxylgruppen	mol kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>
$C$	Wechselwirkungskonstante im GAB-Modell	-
$C_{BET}$	BET-Konstante	-
$d_K$	(innerer) Kolonnendurchmesser	m
$d_{Par}$	mittlerer Partikeldurchmesser	m
$d_{Pore}$	mittlerer Porendurchmesser eines porösen Stoffes	m
$d_{Pore,G}$	(Grenz-)Durchmesser einer Pore für das Einsetzen von Kapillarkondensation	m
$d_{Pore,IL}$	Durchmesser einer Pore beschichtet bzw. gefüllt mit ionischer Flüssigkeit	m
$d_{Pore,\theta}$	mittlerer Porendurchmesser eines porösen Stoffes mit der IL-Beladung $\theta$	m

## Lateinische Buchstaben

$D_{ax}$	axialer Dispersionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_B$	Diffusionskoeffizient im Festbett	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{eff,s}$	scheinbarer effektiver Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{eff}$	effektiver Diffusionskoeffizient im Porensystem eines porösen Stoffes	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{i,j}$	Diffusionskoeffizient der Spezies $i$ in der Spezies $j$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{Kn}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{mol}$	Diffusionskoeffizient im feststofffreien Raum	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{Pore}$	Diffusionskoeffizient in den Poren eines porösen Stoffes	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$H$	Henry-Konstante	$\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}_{\text{KG}}^{-1} \text{Pa}^{-1} / \text{Pa mol}_{\text{H}_2\text{O,IL}} \text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$
$k_{LDF}$	Linear Driving Force (LDF-)Koeffizient	$\text{s}^{-1}$
$k_{LDF,\theta}$	initialer LDF-Koeffizient bei der IL-Beladung $\theta$	$\text{s}^{-1}$
$K$	Korrekturfaktor im GAB-Modell	-
$Kn$	Knudsen-Zahl	-
$L$	charakteristische Systemlänge	m
$L_B$	Länge des Festbettes	m
$m_{DES}$	Masse an desorbiertem Wasser	kg
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	Masse an (sorbiertem) Wasser	kg
$m_{IL}$	Masse der ionischen Flüssigkeit	kg
$m_{KG}$	Masse des Kieselgels bzw. des Kieselgelträgers	kg
$m_{par}$	Masse des Partikels	kg
$m_{probe}$	Masse des Probenmaterials	kg
$m_{tot}$	Masse (an Wasserdampf) im Totvolumen bzw. im Durchflussvolumen einer Schüttung	kg
$m_{Träger}$	Masse des Trägermaterials	kg
$M_i$	molare Masse der Komponente $i$	$\text{kg mol}^{-1}$
$\dot{n}_i$	Stoffmengenstrom der Komponente $i$	$\text{mol s}^{-1}$
$(N)$	massenspezifischer Stickstoffgehalt	Gew.-%
$N_A$	Avogadro-Konstante ( $6,022 \cdot 10^{23}$ )	$\text{mol}^{-1}$
$N_{IL}$	mittlere Anzahl an Lagen an ionischer Flüssigkeit auf der Träeroberfläche	-
$N_{IP/OH}$	Anzahl an Ionenpaaren gebunden pro Hydroxylgruppe (OH-Gruppe) auf der Kieselgeloberfläche	-



## Lateinische Buchstaben

$p_{ges}$	Gesamtdruck bzw. Systemdruck	Pa
$p_i$	Partialdruck der Komponente $i$	Pa
$p_i^0$	Sättigungsdampfdruck der Komponente $i$	Pa
$p_{verd}$	Dampfdruck	Pa
$Pe_0$	„molekulare“ Peclet-Zahl	-
$r_K$	Kelvin-Radius	m
$r_{Par}$	Mittlerer Partikelradius	m
$r_{Pore,G}$	(Grenz-)Radius einer Pore für das Einsetzen von Kapillarkondensation	m
$R$	universelle Gaskonstante (8,314472)	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$s_{IL}$	Kantenlänge eines (würfelförmigen) Ionenpaares	m
$(S)$	massenspezifischer Schwefelgehalt	Gew.-%
$t$	Zeit	s
$T$	Temperatur	°C, K
$T_{DES}$	Desorptionstemperatur	°C, K
$T_{max,Zers,1\% a^{-1}}$	max. Anwendungstemperatur für 1% Verlust durch Zersetzung pro Jahr	°C, K
$T_{schmelz}$	Schmelztemperatur	°C, K
$u_f$	Geschwindigkeit der (Ad-)Sorptionsfront im Festbett	m s <sup>-1</sup>
$u_L$	Leerrohrgeschwindigkeit	m s <sup>-1</sup>
$v_{IL}$	massenspezifisches Volumen der IL (im Porensystem eines porösen Stoffes)	m <sub>IL</sub> <sup>3</sup> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>
$v_{IL,H_2O}$	massenspezifisches Volumen des binären IL/H <sub>2</sub> O-Gemisches (im Porensystem eines porösen Stoffes)	m <sub>IL,H<sub>2</sub>O</sub> <sup>3</sup> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>
$v_{KG}$	massenspezifisches Volumen des Kieselgelträgers	m <sub>KG</sub> <sup>3</sup> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>
$v_{mol}$	molares Volumen	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
$v_{Par}$	massenspezifisches Partikelvolumen	m <sup>3</sup> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>
$v_{Pore,IL}$	massenspezifisches Volumen einer mit IL beschichteten bzw. gefüllten Pore	m <sup>3</sup> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>
$v_{Pore,zu}$	massenspezifisches zugängliches Porenvolumen eines porösen Stoffes	m <sup>3</sup> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>
$v_{Pore,\theta}$	massenspezifisches Porenvolumen eines porösen Stoffes mit IL-Beladung $\theta$	m <sup>3</sup> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>
$v_{Träger}$	massenspezifisches Volumen eines Trägermaterials	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>

## Lateinische Buchstaben

$x_{H_2O}$	molarer Wasseranteil in flüssiger Phase (IL + H <sub>2</sub> O)	-
$X_i$	Massenbeladung eines Stoffes an Komponente $i$	kg <sub>i</sub> kg <sup>-1</sup>
$X_{H_2O,IL}$	Massenbeladung an Wasser pro Masse an IL	kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sub>IL</sub> <sup>-1</sup>
$X_{H_2O,IL,B}$	Massenbeladung an Wasser pro Masse an (geträger- ter) IL bei vollständiger Sättigung im Festbett	kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sub>IL</sub> <sup>-1</sup>
$X_{H_2O,KG}$	Massenbeladung an Wasser pro Masse an Kieselgel	kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>
$X_{H_2O,KG,B}$	Massenbeladung an Wasser pro Masse an Kieselgel bei vollständiger Sättigung im Festbett	kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>
$X_{H_2O,SILP}$	Massenbeladung an Wasser pro Masse an SILP- Material (IL + Träger)	kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sub>SILP</sub> <sup>-1</sup>
$\bar{X}_{H_2O}$	mittlere Massenbeladung an Wasserdampf	kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sup>-1</sup>
$X_M$	spezifische Massenbeladung einer Monolage	kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sup>-1</sup>
$X_{VC}$	Massenbeladung an Wasserdampf pro Masse an IL bevor die Bildung von Clustern einsetzt	kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sub>IL</sub> <sup>-1</sup>
$z$	axiale Koordinate des Festbettes	m

## Griechische Buchstaben

$\alpha_{H_2O}$	Porenfüllgrad an Wasser	-
$\alpha_{IL}$	Porenfüllgrad an IL	-
$\alpha_{IL,H_2O}$	Porenfüllgrad an flüssiger Phase aus IL und H <sub>2</sub> O	-
$\alpha_{IL,M}$	erforderlicher Porenfüllgrad an IL für die Bildung einer Monolage auf dem Kieselgelträger	-
$\beta_{LDF}$	dyn. Änderungsfaktor	s <sup>-1</sup>
$\gamma_{H_2O,\infty}$	Grenzaktivitätskoeffizient von Wasser in einer IL	-
$\gamma_{i,j}$	Aktivitätskoeffizient der Spezies <i>i</i> im Fluid <i>j</i>	-
$-\Delta g$	Differenz des chemischen Potentials des Wassers im (Bulk-)Sättigungszustand und im sorbierten Zustand auf der Kieselgeloberfläche bzw. in der reinen IL	J mol <sup>-1</sup>
$\Delta H$	Enthalpie der Adsorption, Kondensation etc.	J mol <sup>-1</sup>
$\varepsilon_B$	Bettporosität / Lückengrad eines Festbettes	-
$\varepsilon_{ges,0}$	Gesamte Porosität eines Festbettes	-
$\varepsilon_{P,\theta}$	Partikelporosität bzw. intrapartikuläre Porosität bei der IL-Beladung $\theta$	-
$\eta$	dynamische Viskosität	Pa s
$\theta$	Massenbeladung der IL [EMIM][MeSO <sub>3</sub> ] auf dem Kieselgelträger	kg <sub>IL</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>
$\theta_M$	erforderliche Massenbeladung an IL für die Bildung einer Monolage auf dem Kieselgelträger	kg <sub>IL</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>
$\Lambda$	mittlere freie Weglänge	m
$\nu$	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$\xi_{H_2O}$	dimensionsloser Wasserdampfgehalt	-
$\rho_{IL}$	Dichte der (reinen) ionischen Flüssigkeit	kg m <sup>-3</sup>
$\rho_{IL,H_2O}$	Dichte des binären IL/H <sub>2</sub> O-Gemisches	kg m <sup>-3</sup>
$\rho_{KG}$	Dichte des (unbeschichteten) Kieselgels	kg m <sup>-3</sup>
$\rho_{Par}$	Partikeldichte eines porösen Stoffes	kg m <sup>-3</sup>
$\sigma$	Oberflächenspannung	N m <sup>-1</sup>
$\tau$	Tortuosität	-
$\omega_{H_2O}$	Massenanteil von Wasser	Gew.-%

## Abkürzungen

ADS	Adsorption
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
COSMO-RS	Conductor-like Screening Model for Real Solvents
CSA	Composition Swing Adsorption / Konzentrationswechseladsorption
DBK	Durchbruchskurve
DCM	Dichlormethan
DES	Desorption
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
GAB	Guggenheim-Anderson-de Boer
Gew.-%	Gewichtsprozent
HTZ	Höhe der Massentransferzone
HV	Hochvakuum
HYT	Feuchtesensor HYT
IAPWS	International Association for the Properties of Water and Steam
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas
IL	Ionic Liquid, Ionische Flüssigkeit
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KG	Kieselgel
LDF	Linear Driving Force(-Modell)
LUB	Länge des ungenutzten Bettes
MFC	mass flow controller / Massendurchflussregler
MTZ	Massentransferzone (= Massenübergangszone)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanz
NRTL	Non-Random-Two-Liquid(-Modell)
OH	Hydroxylgruppe
OH-Zahl	Anzahl an Hydroxylgruppen pro Fläche (in m <sup>-2</sup> )
ppm	Parts per million
PFM-NMR	Puls-field-gradient nuclear magnetic resonance, Pulsfeldgradienten-Kernspinresonanz
PSA	Pressure Swing Adsorption / Druckwechseladsorption
QENS	quasielastische Neutronenstreuung
RF	relative Feuchte

## Abkürzungen

RT	Raumtemperatur (in °C)
SILP	Supported Ionic Liquid Phase
SLP	Supported Liquid Phase
STP	Standard Temperature and Pressure (273,15 K, 10 <sup>5</sup> Pa)
TEG	Triethylenglykol
TP	Taupunkt (in °C)
TSA	Temperatur Swing Adsorption / Temperaturwechselverfahren
UHV	Ultrahochvakuum ( $\approx 10^{-7}$ Pa)
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
VPSA	Vacuum Pressure Swing Adsorption / Vakuumwechseladsorption
ZLC	Zero-Length-Column Methode



# 1 Einleitung

Die Beladung eines Stoffes mit einer anderen Substanz wird allgemein als Sorption bezeichnet und stellt ein Grundverfahren der thermischen Stofftrennung dar. Der Vorgang der Beladung erfolgt aufgrund von Potentialdifferenzen, die einen Stofftransport bewirken. Je nach Art des Potentials kann unterschieden werden zwischen Adsorption, Kapillarkondensation, Chemisorption und Absorption.

In vielen Fällen überlagern sich zwei oder mehr dieser Sorptionsarten. Dabei versteht man unter **Adsorption** die Anreicherung von Gasen oder Dämpfen an der Oberfläche einer festen Phase (Adsorbent) mit Erhöhung des thermodynamischen Ordnungsgrades. Bei der Chemisorption beruht die Beladung auf der Bildung von chemischen Bindungen, maßgeblich bestimmt durch die Reaktionskinetik. Die Stoffaufnahme mittels Kapillarkondensation erfolgt durch die Dampfdruckerniedrigung über einem gekrümmten Flüssigkeitsmeniskus in einer Kapillare. Die **Absorption** stellt die Aufnahme von Gasen oder Dämpfen in selektiv lösenden Flüssigphasen (Lösungsmittel) unter Bildung einer molekulardispersen Verteilung bis zum Phasengleichgewicht dar. Unter den genannten Verfahren der Stofftrennung sind die **Adsorption** und die **Absorption** industriell vorherrschend. Für beide Prozesse hängt sowohl das ökonomische als auch das ökologische Potenzial von den verwendeten Materialien ab (Adsorbent bzw. Lösungsmittel).

Unter der Prämisse der Verbesserung und Entwicklung neuer Prozesse im Sinne einer nachhaltigen chemischen und thermischen Verfahrenstechnik wird seit den 1990er Jahren intensiv an ionischen Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) als Performance Chemicals, Katalysatoren, Funktionsflüssigkeiten sowie als Alternative zu technisch etablierten Lösungsmitteln geforscht [1–10]. Ein Motiv für das starke Interesse an (ausgewählten) ILs ist ihr extrem niedriger Dampfdruck, wodurch Verdunstungsverluste und folglich Verunreinigungen im aufbereiteten Produktgas gegenüber konventionellen flüchtigen organischen Lösungsmitteln vermieden werden [11–17].

Viele ILs, wie z.B. 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethansulfonat [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] weisen zudem einen hygroskopischen Charakter auf. Diese ILs erscheinen als vielversprechend für den Einsatz zur Trocknung von technischen Gasen mittels Wasserdampfabsorption in Gaswäschern [14,18] z.B. für Erdgas, um Korrosion und die Bildung von Gashydraten in Pipelines zu unterdrücken [19–22]. Die IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] besitzt gegenüber dem konventionellen Absorptionsmittel Triethylenglykol (TEG) eine höhere Kapazität für Wasser, vernachlässigbare Verdunstungsverluste, Oxidationsstabilität und eine niedrigere erforderliche Regenerationstemperatur [18]. Allerdings weisen ionische Flüssigkeiten, so auch [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], höhere Anschaffungskosten als konventionelle Lösungsmittel und vergleichsweise hohe Viskositäten auf. Die hohen Viskositäten führen dazu, dass zum Transport der reinen ILs hohe Pumpleistungen erforderlich sind und die Diffusionsvorgänge gelöster Gase und Dämpfe in den ILs nur langsam ablaufen [23–26]. Dieser Umstand und die höheren Investitionskosten haben sowohl technische als auch ökonomische Limitierungen des Einsatzes von reinen ionischen Flüssigkeiten für die Gas- und Dampfabsorption zur Folge.

Mit Beginn des 21. Jahrhunderts wurde begonnen, ionische Flüssigkeiten als nanoskalige Schichten auf poröse Trägermaterialien zu immobilisieren [27,28]. Die daraus resultierenden geträgerten ionischen Flüssigkeiten (Supported Ionic Liquid Phases, SILPs) weisen folgende Vorteile auf [29,30]:

- große Phasengrenzfläche zwischen Gas und ionischem Fluid für den Stoffübergang,
- kurze Diffusionslängen für eine effiziente Ausnutzung der geträgerten IL-Menge und
- SILP-Materialien verhalten sich makroskopisch wie Feststoffe.

Durch das Feststoffverhalten geträgerter ionischer Flüssigkeiten können diese in Festbettkolonnen gemäß klassischer Adsorptionsverfahren eingesetzt werden [31–33]. Auf mikroskopischer Ebene handelt es sich allerdings weiterhin um eine Absorption in der auf dem Träger fixierten IL. Je nach Triebkraft und aufgebrachter Menge bzw. Oberflächenbedeckung an IL kann dabei eine Überlagerung mit Adsorption und/oder Kapillarkondensation auftreten.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich zum einen mit der Bestimmung der relevanten physikalisch-chemischen Stoffdaten von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf porösen Kieselgelen mit unterschiedlicher Textur. In Ergänzung mit dem Wasserdampfsorptionsgleichgewicht und dessen Beschreibung erfolgt eine Analyse hinsichtlich der Auswahl einer vorteilhaften Kombination aus IL und Träger zum Einsatz in der Gastrocknung. Zum anderen beinhaltet diese Arbeit verfahrenstechnische Untersuchungen des kinetischen Verhaltens der auf Kieselgel geträgerten ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] für die Sorption von Wasserdampf. Zu diesem Zweck wird das kinetische Verhalten eines einzelnen Kieselgelpartikels im reinen (unbeschichteten) und im mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] beschichteten Zustand charakterisiert. Darüber hinaus wird die Kinetik der geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] während eines Trocknungsprozesses in einer Festbett-Laboranlage untersucht. Anhand der Messergebnisse soll die Anwendbarkeit eines Festbettmodells zur mathematischen Beschreibung der Durchbruchkurven für Wasserdampf und der SILP-Systeme der auf Kieselgel geträgerten ionischen Flüssigkeit überprüft werden.

Im Kapitel 2 wird der Hintergrund der Arbeit präzisiert. Die Zielsetzung und der Umfang der durchgeführten Messungen werden in Kapitel 3 behandelt. In Kapitel 4 erfolgt die Beschreibung der Probenherstellung sowie der verwendeten Messmethoden und -verfahren. Die erhaltenen Messergebnisse werden in den Kapiteln 5.1 bis 5.3 dargestellt und diskutiert. Im Kapitel 5.4 wird auf der Basis der Ergebnisse eine Sorptionskolonne im technischen Maßstab simuliert. Zum Abschluss erfolgt im Kapitel 6 ein Fazit und ein Ausblick.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Zeitraum 15.08.2016 – 31.12.2019 geförderten Projektes „*Adsorptive Gastrocknung mit geträgerten ionischen Flüssigkeiten*“ (JE 257/15-2).



## 2 Hintergrund der Arbeit

*In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über die Eigenschaften reiner ionischer Fluide und ihrer Verwendung als Lösungsmittel für Wasser gegeben. Dabei wird insbesondere auf die Wahl der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] als Trocknungsmittel und ihrer Eigenschaften eingegangen. Anschließend wird die Immobilisierung von ionischen Flüssigkeiten auf porösen Trägermaterialien und die Wahl von Kieselgel als Träger beleuchtet. Danach werden die Sorptionsisothermen von Wasserdampf mit den reinen Ausgangsmaterialien [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und Kieselgel erläutert. Abschließend wird die industrielle Trocknung von wasserdampfbeladenen Gasströmen im Festbett vorgestellt.*

### 2.1 Ionische Flüssigkeiten

#### 2.1.1 Definition, Aufbau und physikalische Eigenschaften

Im Jahre 1914 berichtete Paul Walden von den physikalischen Eigenschaften anhydri-scher Ammoniumsalze mit Schmelzpunkten unterhalb von 100 °C [34]. Unter den synthetisierten Salzen befand sich Triethylammoniumnitrat [Et<sub>3</sub>NH][NO<sub>3</sub>], das einen Schmelzpunkt von ca. 14 °C aufweist und als erste ionische Flüssigkeit (ionic liquid, IL) betrachtet wird. Heute werden Salze mit sehr niedrigem Schmelzpunkt – ergo Salze, die bei Raumtemperatur meist in Flüssigphase vorliegen – zu dieser Substanzklasse gezählt. Die häufig angeführte Definition von Salzen mit Schmelzpunkten unter 100 °C stellt dabei lediglich eine Einordnungshilfe dar [35,36]. Die niedrigen Schmelzpunkte im Vergleich zu hochschmelzenden Salzen wie z. B. Natriumchlorid (NaCl), kommen dadurch zustande, dass ILs infolge der hohen Asymmetrie und/oder der guten Ladungsverteilung ihrer Ionenpaare eine schwächere Kristallstruktur ausbilden [37,38]. Die ionischen Fluide bestehen in der Regel aus einem organischen Kation und einem anorganischen oder organischen Anion [39]; typische Grundbausteine für Kationen und Anionen sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit werden bei der Angabe eines Ionenpaares die Ladungen der jeweiligen Kationen und Anionen bei den Abkürzungen nicht aufgeführt.

Zwanzig Jahre nach ihrer Entdeckung durch Walden gab es 1934 ein erstes Patent zur Lösung von Cellulose mit Mischungen aus ionischen Flüssigkeiten [40]. Gegen Ende der 1940er und 1950er Jahre erregten ILs zunehmendes Interesse für Anwendungen in der Elektrochemie [41]. Es dauerte jedoch bis in die 1980er Jahre, bis dieser Stoffgruppe von Chemikern anderer Fachgebiete größeres Interesse entgegengebracht wurde. Dies lag vermutlich daran, dass die Elektrochemie zu dieser Zeit als exotische Teildisziplin der Chemie betrachtet wurde und die untersuchten ILs sensitiv gegenüber Feuchtigkeit waren. Das änderte sich als Wilkes 1992 eine neue Reihe von wasserstabilen ionischen Flüssigkeiten präsentierte, d.h. Tetrafluoroborat- und Acetat-basierte 1-Ethyl-3-methylimidazoliumsalze [42].

Die Herstellung ionischer Flüssigkeiten findet entweder über direkte Quaternisierungsreaktionen oder indirekten Anionenaustausch (Metathese) statt [7]. Die Vielzahl an möglichen Kombinati-

nen aus Kation und Anion sowie die nahezu beliebige Funktionalisierung, v.a. der Kationen, ermöglicht die Synthese einer enorm hohen Anzahl an ILs und gestaltet ihr Anwendungspotenzial somit flexibel und vielseitig.

Tabelle 2.1: Weit verbreitete Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten (R steht für einen Alkylrest und n für die jeweilige Anzahl an Kohlenstoffatomen des Alkylrestes).

Kation					
Imidazolium	Phosphonium	Ammonium	Pyridinium	Pyrrolidinium	Sulfonium
[RMIM] <sup>+</sup>	[P <sub>n,n,n,n</sub> ] <sup>+</sup>	[Cholin] <sup>+</sup>	[Py <sub>n</sub> ] <sup>+</sup>	[Pyr <sub>n,n</sub> ] <sup>+</sup>	[S <sub>n,n,n</sub> ] <sup>+</sup>
Anion					
-					
Cl <sup>-</sup> ; Br <sup>-a</sup>	[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-b</sup>	[MeSO <sub>3</sub> ] <sup>-c</sup>	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> , [BF <sub>4</sub> ] <sup>-d</sup>	[DCA] <sup>-e</sup>	[TFA] <sup>-f</sup>

<sup>a</sup>Bromid, Chlorid; <sup>b</sup>Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid; <sup>c</sup>Methansulfonat; <sup>d</sup>Hexafluorophosphat, Tetrafluoroborat; <sup>e</sup>Dicyanamid; <sup>f</sup>Trifluoracetat

Die ionischen Flüssigkeiten, synthetisiert in Anlehnung der Arbeit von Wilkes [42], erregten nachfolgend großes Interesse für die Anwendung als Performance Chemicals, Funktionsfluide, Katalysatoren und insbesondere als Lösungsmittel in den Bereichen der chemischen Verfahrenstechnik sowie Umwelt-, und Energietechnik [1–7,43–45]. Die große Bandbreite ihrer Einsatzmöglichkeiten beruht auf ihren einzigartigen Stoffeigenschaften:

- ILs liegen in einem weiten Temperaturbereich in flüssiger Phase vor und sind nur schwer entflammbar [46].
- Die hohe elektrische Leitfähigkeit und das je nach molekularem Aufbau breite elektrochemische Fenster qualifizieren ILs für Anwendungen in der Elektrochemie [47,48].
- Einige ILs weisen eine hohe thermische Stabilität sowie Wärmekapazität auf, was sie zu nützlichen Fluiden in der Wärmeübertragung macht [49–51].
- Durch die zahlreichen Variationsmöglichkeiten ihrer Ionen kann die selektive Löslichkeit von organischen und anorganischen Substanzen sowie Gas-, und DampfkompONENTEN angepasst werden [52–55].
- Der sehr niedrige Dampfdruck von einigen ILs macht diese Substanzklasse zu umweltfreundlicheren Alternativen gegenüber den konventionellen leichtflüchtigen organischen Lösungsmitteln im Kontext einer „grünen Chemie“ [44,56,57].

Die Kombination aus geringem Dampfdruck, hoher thermischer Stabilität und die gute (selektive) Löslichkeit von sowohl unpolaren als auch polaren (bzw. ionischen) Stoffen, beeinflussbar durch

ihre Polarität und Hydrophobizität, führt zu zahlreichen Forschungsaktivitäten, ILs als Lösungsmittel (Absorptionsmittel, Absorbens) für Flüssigkeiten, Gase und Dämpfe in der Stofftrennung einzusetzen [58,59]. Zur Anwendung in der Gasreinigung bzw. -aufbereitung zeigen reine und geträgerte ionische Flüssigkeiten ein weites Spektrum von absorbierbaren Gasen und Dämpfen, z.B.  $\text{H}_2\text{O}$  [13,60–63],  $\text{NO}_x$  [64],  $\text{SO}_2$  [25,31],  $\text{H}_2\text{S}$  [65,66],  $\text{CO}_2$  [30,64,67–71],  $\text{NH}_3$  [72,73] und Quecksilber [24,74–76].

Im folgenden Kapitel wird gezielt auf die Verwendung von ILs zur Absorption von Wasser eingegangen. Anschließend wird der Blick schrittweise auf die Wahl der ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] als Absorptionsmittel für Wasser, den Eigenschaften dieser IL und ihrer Mischungen mit Wasser gerichtet.

### 2.1.2 Ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Wasserdampf

Die hohe Affinität zur Wasseraufnahme von zahlreichen ionischen Flüssigkeiten wird oft als Nachteil angesehen, da bereits geringe Mengen an gelöstem Wasser (ppm-Bereich) die Stoffeigenschaften wie z.B. die Dichte, Viskosität, elektrische Leitfähigkeit und katalytische Aktivität maßgeblich beeinflussen [77–80]. Zusätzlich ist bei erhöhter Temperatur eine chemische Umwandlung der ILs durch Hydrolyse möglich [81,82].

Um tiefere Einsichten in die Wechselwirkungen zwischen ionischen Flüssigkeiten und dem aus der Umgebungsluft aufgenommenem Wasser zu erhalten, untersuchten Cammarata et al. die molekularen Zustände von Wasser in unterschiedlichen 1-Alkyl-3-methylimidazolium-basierten ILs [83]. Die Bindung der Wassermoleküle erfolgt durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen (H-Bindung); die Interaktion der Wassermoleküle erfolgt dabei bevorzugt mit dem Anion, weshalb dessen molekulare Zusammensetzung und Struktur für die Wasserlöslichkeit maßgebend ist. Die von Cammarata gefundene Rangfolge für Anionen zur Ausbildung von starken H-Bindungen lautet aufsteigend:  $[\text{PF}_6]^- < [\text{SbF}_6]^- < [\text{BF}_4]^- < [(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}]^- < [\text{ClO}_4]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- < [\text{NO}_3]^- < [\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ . Es zeigte sich, dass für die ersten sechs gelisteten Anionen mit gelösten Wasserkonzentrationen im Bereich 0,2 bis 1 mol je Liter die Wassermoleküle im „freien“ Zustand, d.h. ohne Selbstassoziation, vorliegen. Für Anionen mit starker Basizität, im zitierten Fall  $[\text{NO}_3]^-$  und  $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ , konnten für Wasserkonzentrationen über 1 mol je Liter flüssigkeitsähnliche assoziierte Wasseransammlungen beobachtet werden. Der primäre Einfluss des Anions auf die Wasserlöslichkeit in ionischen Fluiden wurde durch verschiedene Studien bestätigt [84–86]. Einen nachweislich geringeren Einfluss auf die Wechselwirkungen zwischen gelöstem Wasser und einer IL weist die Art und Struktur der Kationen auf. Für Imidazolium-basierte ILs zeigen Untersuchungen, dass eine Zunahme der Alkylkettenlänge sowie die Methylierung der C2-Position des Imidazoliumrings zu schwächeren Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen führt [85–87]. Die Bildung von Aggregaten bzw. Clustern aus Wassermolekülen bei hohen absorbierten Mengen in gut wasserlöslichen ionischen Fluiden konnte mehrfach verifiziert werden [84,88]. Einen unter Umständen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Kapazität und Geschwindigkeit der Wasseraufnahme einer IL können Verunreinigungen darstellen [14,85]. Die oft unerwünschte starke Hygroskopizität zahlreicher ionischer Flüssigkeiten

sigkeiten kann andererseits nutzbringend für die Absorption von Wasser eingesetzt werden, z.B. in der Meerwasserentsalzung [89,90], als alternatives Arbeitsstoffpaar für den Einsatz in Absorptionswärmewandlern [91,92] und für die Trocknung von Gasen und Flüssigkeiten [9,60,61].

Dabei treten ILs in Konkurrenz zur Absorption in konventionellen wässrigen Salzlösungen wie Kaliumchlorid (KCl), Lithiumchlorid (LiCl) und Lithiumbromid (LiBr), wobei LiBr die beste Eignung aufweist. Im Vergleich zu ionischen Fluiden liegen die Schmelzpunkte dieser Salze deutlich höher (z.B.  $T_{\text{schmelz}}(\text{LiBr}) = 552\text{ °C}$ ). Darüber hinaus ist die Löslichkeit von LiBr in Wasser limitiert (63 Gew.-% LiBr bei 35 °C [93]), d.h. bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze kann es im Betrieb zur Ausfällung von festen Lithiumbromidhydraten kommen. Durch die korrosive Wirkung von LiBr/H<sub>2</sub>O-Lösungen ist die Zugabe von Korrosionsinhibitoren nötig, um eine Schädigung der Anlagenbauteile zu verhindern bzw. zu minimieren [94]. In der Industrie finden wässrige Salzlösungen vorwiegend in Absorptionswärmewandlern und zur Luftentfeuchtung (Klimaanlagen) Anwendung [93,95].

Vielversprechend erscheint der Einsatz von hydrophilen ionischen Flüssigkeiten auch für die absorptive Trocknung von Gasen in Gaswäschern (Nassabsorption). Dabei wird ein feuchter Gasstrom in Kontakt mit dem (trockenen) Strom eines flüssigen Lösungsmittels gebracht, welches den Wasserdampf der Gasphase absorbiert und folglich abtrennt. Anschließend wird das wasserbeladene Lösungsmittel in einem Desorptionsvorgang regeneriert und für die Durchführung eines kontinuierlichen Kreislaufprozesses wieder dem feuchten Gasstrom zugeführt. Industriell haben sich für die absorptive Trocknung von Erdgas Glykole als Lösungsmittel etabliert, wobei Triethylenglykol (TEG) die höchste Effizienz gezeigt hat [20]. Nachteilig ist die oxidative Zersetzung von TEG im Falle sauerstoffhaltiger Gase (Bildung organischer Säuren, Korrosionsprobleme) [96,97] und insbesondere der (im Vergleich zu ILs, siehe Folgekapitel 2.1.3) hohe Dampfdruck von TEG (ca. 0,2 Pa bei 25 °C [98,99]). Bei hohen Gasdurchsätzen können daher große Verdunstungsverluste auftreten, was Verluste an TEG und die Verunreinigung des Erdgases zur Folge hat (bis zu 50 kg d<sup>-1</sup> für einen Erdgasdurchsatz von 10<sup>6</sup> Nm<sup>3</sup> d<sup>-1</sup> [95]). Der Einsatz hydrophiler ionischer Fluide mit vernachlässigbar geringem Dampfdruck würde zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten und der Verunreinigung des Produktgases beitragen. Zusätzlich zeigen stark hygroskopische ILs, wie z.B. 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethansulfat [EMIM][EtSO<sub>4</sub>], im Vergleich zu TEG eine höhere Affinität zu Wasser [11] (Kap. 2.1.3), was den H<sub>2</sub>O-Abscheidegrad der absorptiven Gaswäsche erhöht. Auch zeigt die Wasseraufnahmefähigkeit von ILs häufig eine starke Temperaturabhängigkeit, wodurch eine effiziente Regeneration im Vergleich zu TEG (bis zu 200 °C) schon im Nieder-temperaturbereich (80 °C – 120 °C) durchführbar erscheint [11,18].

Als vielversprechendes Lösungsmittel sollte eine ionische Flüssigkeit für den Einsatz in der absorptiven Gastrocknung folgende physikalisch-chemische Stoffeigenschaften aufweisen:

- vernachlässigbar geringer Dampfdruck,
- hohe Affinität gegenüber Wasser bei vollständiger Löslichkeit,
- hohe thermische Stabilität (und inertes Verhalten gegenüber Sauerstoff),
- Hydrolysestabilität und
- geringe Viskosität.

Im Hinblick auf eine spätere Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten auf einem porösen Feststoff sind besonders die ersten vier Anforderungen essentiell für das ökonomische und ökologische Potenzial des Trocknungsprozesses. Die Viskosität spielt aufgrund der Fixierung der IL nur noch eine untergeordnete Rolle, da unter diesen Umständen die Notwendigkeit eines Stoffkreislaufes entfällt. Dennoch sei erwähnt, dass der Diffusionskoeffizient von Wasser in ionischen Flüssigkeiten durch einen reziproken Zusammenhang mit der Viskosität der Flüssigphase beschrieben wird ( $D_{H_2O,IL} \sim \eta^{-1}$ ) [100,101]. Eine geringe Viskosität erscheint deshalb grundsätzlich vorteilhaft für einen effektiven Stofftransport von  $H_2O$ -Molekülen in der fixierten Schicht aus der ionischen Flüssigkeit.

Im nachfolgenden Kapitel wird anhand der oben genannten Kriterien das Vorgehen zur Entscheidung für [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] als potentiell vielversprechendes Absorptionsmittel für die Gastrocknung und für eine spätere Immobilisierung dargelegt.

### 2.1.3 Auswahl der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] für den Einsatz in der Gastrocknung

Im Folgenden soll anhand der am *Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik* geleisteten Vorarbeiten, von Literaturdaten und eigenen Voruntersuchungen die Vorgehensweise zur Auswahl von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] als die bis dato vielversprechendste IL für die Anwendung in der Gastrocknung beleuchtet werden. Zu diesem Zweck werden die in Kap. 2.1.2 aufgeführten Kriterien als Entscheidungsgrundlage herangezogen. Für die Beschreibung der Affinität einer IL zu Wasserdampf kann der Aktivitätskoeffizient von Wasser ( $\gamma_{H_2O,IL}$ ) herangezogen werden. Der Aktivitätskoeffizient ist ein Korrekturfaktor, um in realen Mischungen die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials zu berücksichtigen, d.h.  $\gamma_{i,j}$  kennzeichnet die Abweichung von einer idealen Mischung aus den Spezies  $i$  und  $j$  aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und Ionen durch ihre Ladung, Masse und Volumen [102]:

$$\gamma_{H_2O,IL} = \frac{p_{H_2O}}{x_{H_2O} p_{H_2O}^0(T)} \quad (2.1)$$

Mit der Betrachtung von Wasser in unendlicher Verdünnung in einer IL wird der Begriff des Grenzaktivitätskoeffizienten ( $\gamma_{H_2O,\infty}$ ) definiert. Für die thermische Stabilität definierten Heym et al. als Kriterium für industrielle Prozesse die maximale Anwendungstemperatur  $T_{max,Zers,1\% a^{-1}}$ , die einen Massenverlust von 1 % an IL pro Jahr aufgrund von Zersetzung herbeiführt [12]. Eine Übersicht der Auswahlkriterien der betrachteten ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz in der Gastrocknung ist in Tabelle 2.2 angegeben.

Tabelle 2.2: Übersicht der Auswahlkriterien und Eigenschaften der betrachteten ILS zum Einsatz in der Gastrocknung, übernommen oder berechnet aus den zitierten Literaturdaten (k.A.: keine Angabe möglich).

Ionische Flüssigkeit	Grenzaktivitätskoeffizient $\gamma_{H_2O,\infty}$	max. Anwendungstemperatur $T_{max,Zers,1\% a^{-1}}$ in °C	Dampfdruck bei 90 °C $p_{verd}$ in Pa	Hydrolyse-Stabilität	kin. Viskosität bei $x_{H_2O} = 0,3$ $\nu_{IL,H_2O}$ in $mm^2 s^{-1}$	Anmerkungen
[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	0,18* [11,13]	147 [103]	$7,0 \cdot 10^{-9}$ [13]	Nein [104]	37,1 (30 °C) [13]	*Siedepunktversuch
[DMIM][DMPO <sub>4</sub> ]	0,04* [13]	106 [103]	$2,5 \cdot 10^{-6}$ [13]	Nein [82]	95,7 (30 °C) [13]	*Siedepunktversuch
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	0,30* [13]	121 [13]	$1,5 \cdot 10^{-8}$ [13]	Nein [81]	23,2 (30 °C) [13]	*Siedepunktversuch
[Cholin][Glykolat]	0,22* [13]	65 [13]	$2,5 \cdot 10^{-5}$ [13]	Ja	303,6 (30 °C) [13]	*Siedepunktversuch
[EMIM][Et(EG) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	0,39* [13]	121 [13]	$7,5 \cdot 10^{-9}$ [13]	Ja	65,2 (30 °C) [13]	*Siedepunktversuch oxidative Zersetzung [14]
[EMIM][MeSO <sub>3</sub> ]	0,20* [13] 0,075** [18]	160 [103]	$3,9 \cdot 10^{-8}$ [13]	Ja [14]	44,7 (30 °C) [13]	*Siedepunktversuch ** $T = 30 - 50$ °C nicht korrosiv [14]
[EMIM][NTf <sub>2</sub> ]	3,43 (30 °C) [105]	286 [103]	$1,9 \cdot 10^{-6}$ [103]	Ja	25,5 (30 °C)* [106]	* $\omega_{H_2O} = 509$ ppm
[EMIM][Ac]	< 0,01 (25 °C) [62]	46 [107]	k.A.	Ja	k.A.	
[EMIM][TFA]	0,14 (75 °C) [108]	27 [109]	k.A.	Ja	22,4 (25 °C) [110]	
[EMIM]Cl	0,058 (64 °C) [111]	76 [109]	k.A.	Ja	k.A. ( $T_{schmelz} = 88$ °C)	korrosiv und schädigt Kieselgelträger

Heym et al. [11] zeigten anhand der beiden ILs 1-Ethyl-3-methylimidazoliumethylsulfat [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und 1-Butyl-3-ethylimidazoliumethylsulfat [BEIM][EtSO<sub>4</sub>], dass ILs aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften alternative Trocknungsmittel zu TEG sein können. Dabei erschien insbesondere [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] durch den geringen Dampfdruck ( $p_{verd} = 7 \cdot 10^{-9}$  Pa bei 90 °C [12]) und den geringen Grenzaktivitätskoeffizienten ( $\gamma_{H_2O,\infty} = 0,2$  für  $T = 50 - 170$  °C [11]) als vielversprechend. Jedoch hydrolysiert das [EtSO<sub>4</sub>]-Anion in wässrigem Milieu bei erhöhten Temperaturen zu Hydrogensulfat HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> [104,112], sodass diese IL für Trocknungsaufgaben als ungeeignet eingestuft werden musste. Krannich et al. [13,14] charakterisierten neben [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] die ionischen Flüssigkeiten 1,3-Dimethylimidazoliumdimethylphosphat [DMIM][DMPO<sub>4</sub>], 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat [BMIM][BF<sub>4</sub>], 2-Hydroxyethyltrimethylammonium-2-hydroxyethanoat [Cholin][Glykolat] und 1-Ethyl-3-methylimidazolium-2-(2-Ethoxy-ethoxy)ethylsulfat [EMIM][Et(EG)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] für einen Einsatz in der Gastrocknung. Von [DMIM][DMPO<sub>4</sub>] ist bekannt, dass es in Kontakt mit Wasser zu Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) hydrolysieren kann und somit für technische Anwendungen nicht in Frage kommt [82]. Das ionische Fluid [BMIM][BF<sub>4</sub>] reagiert in Anwesenheit von Wasser zu Fluorwasserstoff (HF) und ist daher ebenfalls nicht ausreichend beständig gegen Hydrolyse [81,113,114]. Von den von Krannich untersuchten ILs ist [Cholin][Glykolat] trotz hoher Affinität zu Wasser am wenigsten für die Anwendung zur Gastrocknung geeignet. Die maximale industrielle Anwendungstemperatur liegt mit 65 °C deutlich unterhalb der angestrebten Regenerationstemperaturen (80 – 120 °C). Zusätzlich weist [Cholin][Glykolat], verglichen mit den anderen ILs, einen relativ hohen Dampfdruck und eine extrem hohe kinematische Viskosität auf ( $\nu_{IL,H_2O} = 303,6$  mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> bei 30 °C und  $x_{H_2O} = 0,3$ ). Aus den verbliebenen von Krannich et al. charakterisierten ILs [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und [EMIM][Et(EG)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] verfügt, wenn man alle Kriterien in Betracht zieht, [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] über die vorteilhafteren Eigenschaften für den Einsatz zur Gastrocknung. Zudem setzt die Gegenwart von Sauerstoff die thermische/chemische Stabilität von [EMIM][Et(EG)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] stark herab, da es zur Ausbildung von z.B. Aldehyden und Carbonsäuren kommen kann [14]. Die Arbeitsgruppe von Lei evaluierte 252 ILs (Kombinationen aus 14 verschiedenen Kationen und 18 Anionen) für ihre Eignung zur absorptiven Erdgastrocknung mittels COSMO-RS (conductor-like screening model for real solvents). Aus den Kandidaten wählten sie anhand der Entscheidungskriterien thermische Stabilität, Viskosität, Selektivität, Beständigkeit gegen Hydrolyse und Marktverfügbarkeit die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [EMIM][NTf<sub>2</sub>] für weiterführende Untersuchungen aus [60,61]. Allerdings zeigt [EMIM][NTf<sub>2</sub>] im Vergleich zu den anderen ILs ein eher hydrophobes Verhalten [62,105] sowie einen höheren Dampfdruck, wodurch es für durchströmte Systeme und erhöhte Temperaturen zu Verdunstungsverlusten kommt [12]. Zudem stellt das ionische Fluid [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] hinsichtlich einer späteren Fixierung in Multilagen auf porösen Trägermaterialien die bessere Wahl dar. Im Gegensatz zu [EMIM][NTf<sub>2</sub>] wird der Massenverlust für [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] im reinen sowie im geträgerten Zustand ausschließlich von Zersetzung und nicht von Verdunstung dominiert; somit muss für den Dampfdruck der geträgerten IL keine zusätzliche Abhängigkeit vom anfänglichen Grad der Porenfüllung bzw. keine Unterscheidung zwischen den

unteren und oberen IL-Lagen berücksichtigt werden [12,103]. Chen et al. unterstrichen, dass Acetat-basierte ionische Flüssigkeiten über eine hohe Affinität zu Wasser verfügen und insbesondere 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat [EMIM][Ac] für den Einsatz als Trocknungsmittel geeignet erscheint [63]. Jedoch zeigen Acetat-basierte ILs keine ausreichende thermische Stabilität für industrielle Prozesse [107,115,116]. In eigenen Voruntersuchungen zeigte besonders 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluoracetat [EMIM][TFA] eine außergewöhnlich niedrige maximale Anwendungstemperatur [109], da es bei fluoridhaltigen Acetat-basierten ILs zu einem Anion-konzentrierten Decarboxylierungsmechanismus kommen kann, der die Bildung eines stabilen  $\text{CF}_3^-$ -Anions ermöglicht [107]. Die IL 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid [EMIM]Cl weist einen vergleichsweise hohen Schmelzpunkt auf ( $T_{\text{schmelz}} = 88^\circ\text{C}$  [117,118]), weshalb sie im trockenen Zustand bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt. Dennoch käme sie vor dem Hintergrund einer Immobilisierung in Frage, da in diesem Fall kein Stoffkreislauf an IL erforderlich ist. Im Vergleich zu [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] besitzt [EMIM]Cl eine höhere Affinität zu Wasser, zeigt jedoch keine hinreichende thermische Stabilität für einen industriellen Einsatz in der Gastrocknung [109]. Weiterhin konnte in einem einfachen Korrosionsversuch (in Anlehnung an DIN 50905) über 1340 Stunden für [EMIM]Cl in wässriger Lösung eine korrosive Wirkung auf den Edelstahl 1.4404 und eine Schädigung des Trägermaterials Kieselgel anhand der gelösten Metallionen (Chrom, Molybdän, Nickel, Silicium) mittels ICP-OES-Messungen nachgewiesen werden (eigene Voruntersuchung).

Als Resümee kann festgestellt werden, dass unter allen betrachteten ionischen Flüssigkeiten bei Berücksichtigung der relevanten Eigenschaften [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] das höchste Potenzial als Absorptionsmittel für den Einsatz in der Gastrocknung aufweist. So gehört [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] zu den ILs mit der höchsten Affinität zu Wasser, der größten thermischen Stabilität, der geringsten Viskosität und besitzt einen vernachlässigbaren Dampfdruck in der Größenordnung von Zink (Sublimation) [12]. Zudem liegt durch die Arbeit von Krannich zur Absorption von Wasserdampf in dieser IL bereits eine gute Vergleichsbasis für die reine IL vor [14]. Anhand von Korrosionsversuchen (Dauer-tauchversuch) mit verschiedenen Edelstählen (1.4301 (V2A), 1.4571 (V4A), 1.4462) in wässriger Lösung mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei 90 °C über einen Zeitraum von einem Jahr wurde von Krannich demonstriert, dass diese IL keine nennenswerten Korrosionseffekte hervorruft. Des Weiteren wurde mit <sup>1</sup>H-NMR- und Fourier-Transform-Infrarot (FT-IR)-Spektroskopie die Erhaltung der chemischen Struktur von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] nachgewiesen, wodurch zugleich die Beständigkeit gegenüber Hydrolyse als gegeben betrachtet werden kann. Krannich führte mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] verfahrenstechnische Untersuchungen in einer kontinuierlichen Absorptionsanlage zur Gastrocknung analog zum industriell verwendeten TEG durch. Die Ergebnisse unterstreichen, dass zum einen durch den niedrigen Dampfdruck der IL ( $3,9 \cdot 10^{-9}$  Pa bei 90 °C) im Vergleich zu TEG (24,5 Pa bei 90 °C) die für TEG auftretenden Verdunstungsverluste vermieden werden können. Zum anderen konnte in Laboranwendungen bei vorgegebener Kolonnenhöhe (Füllkörperkolonne) im Vergleich zu TEG mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] die doppelte Gasmenge getrocknet werden. Zusätzlich zeigt das ionische Fluid eine hohe Beständigkeit gegenüber Sauerstoff, wodurch grundsätzlich Luft zur Regeneration verwendet werden kann. Krannich spekulierte, dass durch eine Temperatur von 90 °C bereits große Mengen des in [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] aufgenommenen Wassers desorbiert werden können

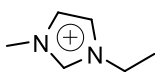


und falls nötig durch die hohe thermische Stabilität auch Regenerationstemperaturen bis zu 160 °C realisierbar wären. Nachteilig erscheint die hohe kinematische Viskosität von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] verglichen zu TEG, was sich sowohl negativ auf die Förderung der IL als auch das Fließ- und Benetzungsverhalten in Füllkörperkolonnen auswirkt. Insbesondere für geringe Wassergehalte von z.B. 0,3 Gew.-% und eine Temperatur von 30 °C zeigt [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit 93 mm s<sup>-1</sup> eine mehr als dreimal so hohe kinematische Viskosität als TEG mit 27 mm s<sup>-1</sup> [14,119]. Auch die hohen Anschaffungskosten der ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] (Laboranwendung: 1 kg = 709 €, Merck, ehemals Sigma Aldrich, Stand: April 2020) stellen derzeit einen Nachteil dar.

#### 2.1.4 Eigenschaften der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und ihrer Mischungen mit Wasser

In dieser Arbeit wurde für die Untersuchungen die ionische Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] verwendet, da diese aufgrund ihrer Eigenschaften die Anforderungen für einen Einsatz in der Gastrocknung erfüllt (Kap. 2.1.3). Das ionische Fluid wurde von der Firma Merck, ehemals Sigma Aldrich, bezogen (BASF-Qualität, Reinheit > 95 %). In Tabelle 2.3 sind die Struktur und wichtige Stoffdaten von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] zusammengestellt.

Tabelle 2.3: Struktur und physikalische Eigenschaften der verwendeten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>].

Molekulare Struktur	[EMIM] <sup>+</sup>  Me-S(=O) <sub>2</sub> -O <sup>-</sup> [MeSO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
Bezeichnung	1-Ethyl-3-methylimidazoliummethansulfonat
Dichte $\rho_{IL}$ bei 25 °C in kg m <sup>-3</sup>	1242 mit $\omega_{H_2O} = 0,029$ Gew.-% [120]
Molare Masse $M_{IL}$ in g mol <sup>-1</sup>	206,3
Schmelzpunkt $T_{schmelz}$ in °C:	32 [121]
Wärmeausdehnungskoeffizient in K <sup>-1</sup>	$(5,440 \pm 0,004) \cdot 10^{-4}$ mit $\omega_{H_2O} = 0,029$ Gew.-% [120]

Für die reine ionische Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] sind in der Literatur bereits zahlreiche experimentelle Messdaten der physikalischen Stoffeigenschaften (Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung, Brechungsindex, elektrische Leitfähigkeit, Wärmeausdehnungskoeffizient und spezifische Wärmekapazität) publiziert worden [88,120–126]. Weiterführend wurde diese IL überwiegend für die Anwendung als Lösungsmittel charakterisiert, z.B. für Biomasse [120], flüchtige organische Verbindungen [127], CO<sub>2</sub> [128] sowie aromatische Schwefel- und Stickstoffverbindungen [129]. Die größte Aufmerksamkeit wurde jedoch der Affinität von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] zu Wasser und der Interaktion zwischen beiden Substanzen zuteil. Einerseits wurde dabei der starke Einfluss des Wassergehalts auf die (oben genannten) physikalischen Stoffeigenschaften beleuchtet; zum anderen, aus dem Gesichtspunkt der Gemischthermodynamik, die Abweichungen gegenüber einer idealen Lösung durch die Exzessgrößen und den Aktivitätskoeffizienten von Wasser in [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] [88,129–131]. Für die Beschreibung der gemessenen Aktivitätskoeffizienten wur-

den entweder empirische Korrelationen verwendet [13,14,18,132] oder das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht mit dem Non-Random-Two-Liquid (NRTL-)Modell abgebildet [116,133]. Im Rahmen der Vergleichbarkeit der verschiedenen Messverfahren bestätigen alle Studien die hohe Affinität (niedriger Aktivitätskoeffizient, d.h.  $< 1$ ) von Wasser zu [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]. Zheng et al. zeigten vor Kurzem, dass in binären [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O-Mischungen die Wechselwirkungsenergie zwischen den [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und den H<sub>2</sub>O-Molekülen um etwa 20 % größer ist als die Wechselwirkungsenergie zwischen den Wassermolekülen selbst [133], was die hohe Affinität von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] zu Wasser hervorhebt. Stark et al. postulierten für reines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], basierend auf den bisherigen Erkenntnissen über Strukturen ähnlicher ILs, die Bildung mizellen-ähnlicher Formationen mit der Aggregation der Ethylgruppe des Imidazoliumkations als zentralen Baustein [88]. Dadurch wird ein unpolarer zentraler Kernbereich geformt, der zum Teil auch von der Methylgruppe des Anions ausgefüllt wird. Die Anionen sind dabei zwischen den Molekülen der Kationen gestreut, um lokal den Ladungsausgleich zu erhalten. Es wurde vermutet, dass diese mizellen-ähnlichen Strukturen zeitliche Fluktuationen durchlaufen, sodass sich auch signifikante Mengen an Anionen und Kationen im Zwischenraum der Strukturen befinden. Im Falle der Anwesenheit von Wassermolekülen bilden diese bevorzugt mit den Anionen Wasserstoffbrückenbindungen, was zu einer relativ gleichmäßigen Verteilung im IL-Medium führt. Stark et al. führten an, dass die oben beschriebene mizellen-artige IL-Formation bis zu einem molaren Wassergehalt von  $x_{H_2O} \approx 0,9$  als Grundbaustein erhalten bleibt. Marium et al. untersuchten die Wechselwirkungen zwischen [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und Wasser auf molekularer Ebene durch Betrachtung und Interpretation des Verhaltens der physikalisch-chemischen Stoffdaten und Exzessgrößen [131]. Es wurde bestätigt, dass über den gesamten Lösungsbereich von Wasser eine starke Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den IL-Ionen stattfindet. Die Wassermoleküle werden in das IL-Netzwerk aufgenommen und mit steigendem (molaren) Anteil wird dabei das strukturelle dreidimensionale Netzwerk der reinen ionischen Flüssigkeit sukzessive aufgelöst. Auch hier zeigte sich, dass ab einem molaren Wasseranteil von  $x_{H_2O} \approx 0,8$  zunehmend ein anderes strukturelles Netzwerk vorliegt. Dabei unterscheiden sich der H<sub>2</sub>O-reiche und der IL-reiche Bereich sowohl in struktureller Anordnung als auch in den molekularen Wechselwirkungen. Folglich stimmen beide Arbeiten in diesem Punkt mit den Erkenntnissen von Cammarata überein [83], dass sich für hydrophile ILs flüssigkeitsähnliche Wasseraggregate bzw. Cluster bei hohen Wassergehalten bilden. Mit der Bindung von Wasser in [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] über Wasserstoffbrückenbindungen, d.h. durch elektrostatische Anziehungskräfte ohne Änderung der stofflichen Eigenschaften, handelt es sich bei [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] um ein physikalisch lösendes Absorptions- bzw. Waschmittel. Hierbei stellt das Phasengleichgewicht zwischen Wasserdampf und flüssiger IL die Triebkraft für den Stoffübergang in die flüssige Phase dar.

## 2.2 Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten auf porösen Trägermaterialien

Obwohl ionische Fluide zahlreiche vorteilhafte Eigenschaften für die Verwendung als Lösungsmittel besitzen, weisen sie andererseits hohe Viskositäten und höhere Investitionskosten als konventionelle Lösungsmittel auf. Die hohen Viskositäten führen zu großen erforderlichen Pumpleistungen für den Transport von ILs und zu einem schlechteren Fließ- und Benetzungsverhalten z.B. in Packungskolonnen klassischer Gaswäschen. Hier gilt: Je höher die Viskosität, desto geringer die verfügbare Phasengrenzfläche zum Stoffübergang in die ionische Flüssigkeit. Weiterhin wird das Diffusionsvermögen gelöster Stoffe in Flüssigkeiten meist durch einen reziproken Zusammenhang mit der Viskosität beschrieben. Die bekannte Beziehung der Stokes-Einstein-Korrelation ( $D_{i,j} \sim \eta^{-1}$ ) gilt dabei für große gelöste Moleküle  $i$  in kleinen Lösungsmittelmolekülen  $j$ . Morgan et al. fanden für Imidazolium-basierte ILs eine etwas geringere Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ( $D_{i,IL} \sim \eta^{-0,66}$ ), was auf den inversen Fall von kleinen gelösten Molekülen  $i$  in großen IL-Molekülen zurückgeführt wurde [101]. Durch ihre oft hohe intrinsische Viskosität zeigen ILs gegenüber konventionellen Lösungsmitteln Diffusionskoeffizienten, die um eine Größenordnung kleiner sind [33,101]. Der daraus resultierende langsame Massentransport führt zu großen Volumina der jeweiligen Kontaktapparate, die technisch unrealistisch sind, sowie zu hohen Zeitspannen bis zum Erreichen des Sättigungszustandes in der IL [33,134]. Zudem können ionische Fluide und/oder deren binäre Gemische mit Wasser korrosiv wirken [50,82]. In Summe führen die aufgezählten Aspekte zu einer Limitierung des technischen und ökonomischen Potenzials reiner ionischer Flüssigkeiten. Eine elegante Möglichkeit diese Nachteile zu umgehen und das Anwendungsfeld von ILs zu erweitern, stellt die Immobilisierung der ILs als dünne Schicht auf der internen Oberfläche eines porösen Trägermaterials dar. Die daraus resultierenden sogenannten geträgerten ionischen Flüssigkeiten (Supported Ionic Liquid Phases, SILPs) zeigen insbesondere für Flüssig-Flüssig- und Gas-Flüssig-Systeme folgende vorteilhaften Charakteristika [29,30,33,135,136]:

- Die hohe Grenzfläche zwischen der geträgerten ionischen Flüssigkeit und der umgebenden (Fluid-)Phase begünstigt den Stoffaustausch.
- Kurze Diffusionslängen (im Nanometerbereich) sorgen für einen schnelleren Stofftransport und für eine effiziente Ausnutzung der immobilisierten IL-Menge.
- SILP-Materialien verhalten sich makroskopisch wie Feststoffe und können in (simplen) Festbettkolonnen oder in Wirbelschichten verwendet werden.
- Aufgrund der Immobilität der IL auf dem Trägermaterial wird ein Kontakt mit Anlagenteilen unterbunden, was Korrosionserscheinungen vermeidet.

Das SILP-Konzept vereint die vorteilhaften Eigenschaften von ILs mit einer geschickten räumlichen Verteilung, die durch die strukturellen Eigenschaften des Trägermaterials bestimmt wird. Das Konzept stammt ursprünglich aus der Katalyse und stellt eine Sonderform der geträgerten Flüssigphasenkatalysatoren (Supported-Liquid-Phase (SLP) catalysis) dar, die bereits seit den 1960er Jahren Gegenstand der Forschung sind. Doch auch die Imprägnierung von Flüssigkeiten zu absorp-

tiven Zwecken wird von Vermeulen et al. in den 1980ern erwähnt und als „partition absorption“ bezeichnet [137]. Allerdings zeigten diese geträgerten Systeme von jeher eine unvermeidbare Limitierung: Nahezu alle damals verfügbaren Lösungsmittel neigen zur Verdunstung in gasdurchströmten Anwendungen [138,139], was einen breiten industriellen Einsatz verhindert. Mit dem Aufkommen der ionischen Flüssigkeiten rückten diese zu Beginn des 21. Jahrhunderts für die Immobilisierung in den Fokus [27]. Durch den extrem niedrigen Dampfdruck einiger ILs können Verdunstungsverluste vernachlässigt werden. Nach heutigem Forschungsstand im Bereich der Katalyse zeigen SILPs besonders für Gasphasenreaktionen technische Relevanz wie z.B. in der Hydroformylierung [140,141], Hydrierung [135,142], Metathese [143] und der Wassergas-Shift-Reaktion [144,145]. Ein großtechnischer industrieller Einsatz von SILP-Katalysatorsystemen zur Hydroformylierung wurde von Evonik Industries AG angestrebt; allerdings ist bisher noch keine Prozessanlage errichtet worden [146]. In den letzten Jahren sind geträgerte ionische Flüssigkeiten zunehmend für die Anwendung in der Stofftrennung betrachtet worden. Kuhlmann et al. zeigten im Kontext der Treibstoffentschwefelung, dass durch die große Grenzfläche und die dünne IL-Schicht der Stoffübergang stark verbessert wird, wodurch im Vergleich zu den reinen ILs ein schnellerer Prozess mit höherem Abscheidegrad erzielt wurde [134]. Im Rahmen der Gasreinigung bzw. -aufbereitung besitzen SILPs das breite Spektrum der in den reinen ILs löslichen Substanzen und sind daher bereits als vielversprechende Sorptionsmaterialien für CO<sub>2</sub> [30,64,67,69,70,147], NO<sub>x</sub> [64,70,147], SO<sub>2</sub> [25,70,147], NH<sub>3</sub> [72,73] und für Quecksilber [24,74–76] untersucht worden. Eine kommerzielle großtechnische Anlage mit einer 20 m<sup>3</sup> SILP-Schüttung zur Abscheidung von Quecksilber aus Erdgas wird bereits von PETRONAS betrieben [74].

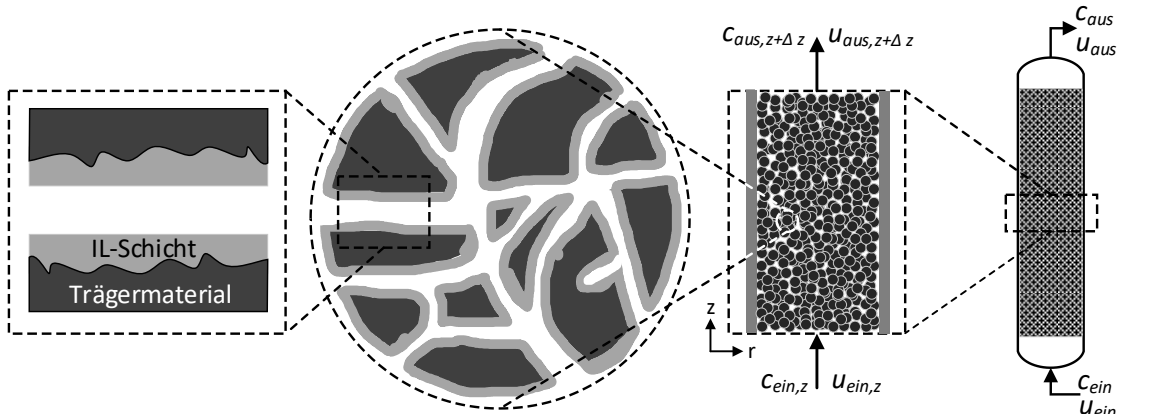
### 2.2.1 Kenngrößen von SILP-Materialien für einen Einsatz im Festbett

Die Charakterisierung von SILP-Materialien findet für die Anwendung zur Stofftrennung in Festbettkolonnen, überwiegend analog zu herkömmlichen Adsorptionsprozessen, in unterschiedlichen Größenskalen statt. Ein Festbett ist eine ruhende Schüttung mit konstanter Länge, die von einem Fluid durchströmt wird. In Abbildung 2.1 ist eine Übersicht der relevanten Merkmale in den verschiedenen Größenskalen eines Festbetts dargestellt.

Eine strukturunabhängige Quantifizierung der in SILP-Materialien fixierten Menge an ionischer Flüssigkeit stellt die IL-Massenbeladung  $\theta$  dar:

$$\theta = \frac{m_{IL}}{m_{Träger}} \quad (2.2)$$

Hierbei sind  $m_{IL}$  und  $m_{Träger}$  jeweils die Trockenmasse an ionischer Flüssigkeit und des verwendeten reinen (unbeschichteten) Trägermaterials.



Nanoskala [nm]	Mikroskala [ $\mu\text{m}$ ]	Mesoskala [ $\mu\text{m}$ -mm]	Makroskala [m]
Einzelpore:	Porensystem:	Partikelschüttung:	Kolonne:
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fläche</li> <li>• Volumen</li> <li>• Durchmesser</li> <li>• Porenfüllgrad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Partikelporosität</li> <li>• Struktur</li> <li>• Zugänglichkeit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Partikelform</li> <li>• Partikelgröße (Verteilung)</li> <li>• Bettporosität</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• GröÙe</li> <li>• Form</li> </ul>

Abbildung 2.1: Multiskalendarstellung eines SILP-Prozesses zur sorptiven Stofftrennung mit den wesentlichen Charakteristika der jeweiligen Skalen.

Der Füllgrad der Poren mit ionischer Flüssigkeit  $\alpha_{IL}$  wird häufig auf der Ebene einer Einzelpore (Nanoskala) bzw. des Porensystems (Mikroskala) zur Erfassung der eingebrachten IL-Menge verwendet und ist definiert als

$$\alpha_{IL} = \frac{v_{IL}}{v_{Pore,0}} = \frac{\theta}{v_{Pore,0} \rho_{IL}} \quad (2.3)$$

mit dem Volumen der ionischen Flüssigkeit  $v_{IL}$  pro Masse Trägermaterial ( $\text{m}_{IL}^3 \text{ kg}_{\text{Träger}}^{-1}$ ) und dem spezifischen Porenvolumen  $v_{Pore,0}$  des reinen (unbeschichteten) Trägers in  $\text{m}^3 \text{ kg}_{\text{Träger}}^{-1}$ . Anhand der Bestimmung von  $v_{IL}$  durch die (Flüssigkeits-)Dichte der IL  $\rho_{IL}$  wird implizit die Annahme von Bulk-Dichte für die IL im geträgerten Zustand getroffen. Zur Vollständigkeit sei angemerkt, dass besonders für Trägermaterialien mit breiten Porenradienverteilungen der Porenfüllgrad eine stark gemittelte KenngröÙe mit hohen lokalen Schwankungen darstellt.

Auf der Skala des Porensystems (Mikroskala) sind die intrinsischen Eigenschaften der mit IL imprägnierten Partikel wie die Struktur und die Zugänglichkeit der Poren prägend.

Der zugängliche Hohlraumanteil für den intrapartikulären Stofftransport kann durch die Partikelporosität  $\varepsilon_p$  beschrieben werden:

$$\varepsilon_p = \frac{v_{Pore,zu}}{v_{Pore,0} + v_{Träger}} \quad (2.4)$$

mit dem zugänglichen spezifischen Porenvolumen  $v_{Pore,zu}$  und dem spezifischen Volumen des Trägermaterials  $v_{Träger}$ .

Die Mesoskala dient zur Kennzeichnung der Schüttung, die das regellose Haufwerk aus den einzelnen Partikeln beschreibt [102]. Diese GröÙenskala wird charakterisiert durch die Schüttungs-

bzw. der Bettporosität  $\varepsilon_B$ , die den interpartikulären Hohlraumanteil für einen konvektiven Stofftransport im Festbett erfasst. Die Bettporosität hängt maßgeblich von der Partikelgröße bzw. der Partikelgrößenverteilung, der Partikelform (Sphärizität) und dem Grad der Verdichtung (Klopfen, Stampfen) ab. Auf der Ebene der Sorptionskolonne (Makroskala) wird der Prozess vorwiegend durch die geometrischen Abmessungen bestimmt, d.h. der für die Schüttung zur Verfügung stehenden Länge und Durchmesser.

### 2.2.2 Stofftransport in SILP-Materialien

Die Teilschritte des Stofftransports in SILP-Systemen sind weitestgehend analog zur heterogenen Katalyse in porösen Feststoffkatalysatoren und zur Adsorption. In Abbildung 2.2 ist eine Schemadarstellung der Transportschritte in geträgerten ionischen Flüssigkeiten zur sorptiven Stofftrennung gegeben.

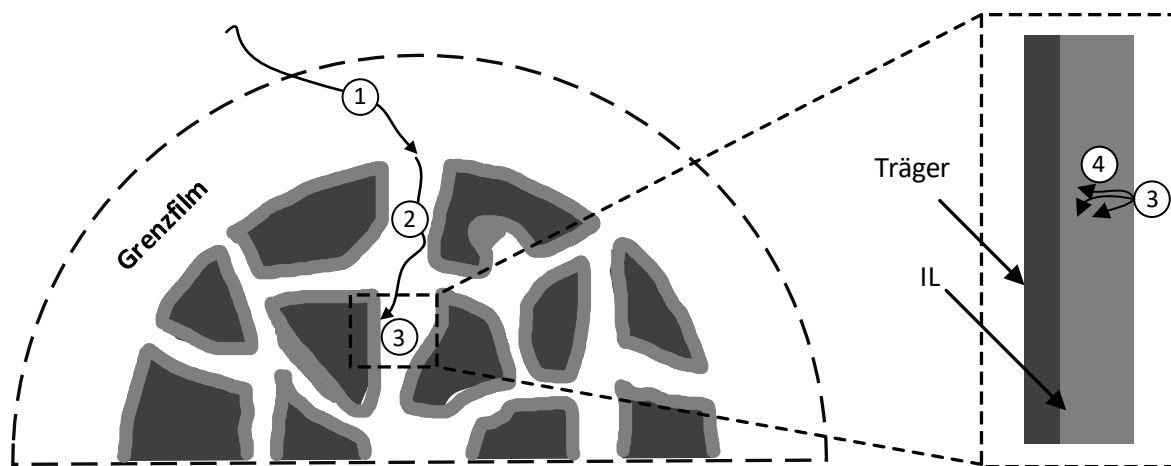


Abbildung 2.2: Teilschritte des Stofftransports der Sorption in einer geträgerten IL.

Der Stofftransport für die Sorption mit SILP-Materialien kann in vier wesentliche Schritte gegliedert werden:

- (1) äußerer Stofftransport durch den Grenzfilm (Filmdiffusion),
- (2) innerer Stofftransport im beschichteten Porensystem (Porendiffusion),
- (3) Phasentransfer von Gasphase zu IL-Flüssigphase und
- (4) Absorption bzw. Lösungsvorgang in der ionischen Flüssigkeit.

Der konvektive bzw. diffusive Stofftransport an den Grenzfilm des Partikels wird in der Regel nicht der Kinetik des Stoffübergangs zugerechnet [148]. Für den Vorgang der Desorption laufen die Teilschritte in entgegengesetzter Reihenfolge ab.

Der jeweilige Einfluss der einzelnen Transportschritte hängt von den Eigenschaften der beiden Bestandteile eines SILP-Sorbenten ab, der Textur und der chemischen Oberflächenbeschaffenheit des Trägermaterials sowie den physikalisch-chemischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit [33]. Zum einen bestimmt die Morphologie des Trägers die Dispersion der geträgerten IL und demnach die Größe der Phasengrenzfläche für den Stoffaustausch; zum anderen ist sie für das verbleibende freie Porenvolumen für den intrapartikulären Stofftransport verantwortlich. Für

makroporöse Festkörper ( $d_{pore} > 50 \text{ nm}$ ) werden bereits für geringe Mengen an fixierter IL relativ große IL-Schichtdicken erhalten, was zur Transportlimitierung in der IL führen kann. Mikroporöse Träger ( $d_{pore} < 2 \text{ nm}$ ) zeigen durch ihre extrem hohen Oberflächen ( $> 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) eine breite Verteilung der ionischen Flüssigkeit. Allerdings kommt es zu einer vollständigen Füllung der kleinen Poren mit ionischer Flüssigkeit und dementsprechend zu langen Diffusionswegen. So erscheinen mesoporöse Trägermaterialien ( $2 \text{ nm} < d_{pore} < 50 \text{ nm}$ ) als idealer Kompromiss zwischen Dispersion und ausreichend freiem Volumen für die Gasphasendiffusion in den Poren [33].

Die chemische Natur der Trägeroberfläche beeinflusst das Benetzungsverhalten (Kontaktwinkel) und die Struktur der immobilisierten IL in Oberflächennähe. Die Interaktion mit dem Trägermaterial kann signifikante Auswirkungen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der geträgerten IL zur Folge haben. In diesem Zusammenhang wurde für SILP-Katalysatoren gezeigt, dass für den gleichen IL-Katalysatorkomplex auf Trägermaterialien vergleichbarer Struktur und Geometrie erhebliche Unterschiede in der Katalysatorperformance auftreten [145]. Die dafür verantwortlichen molekularen Wechselwirkungen zwischen IL und der Oberfläche können sowohl chemischer als auch physikalischer Art sein.

Der Stofftransport für die sorptive Gasreinigung mit SILP-Materialien ist bis zum 4. Teilschritt analog zu klassischen Adsorptionsprozessen [148]. Die Prozessführung im Festbettverfahren ist daher identisch durchführbar, streng physikalisch handelt es sich allerdings um eine Absorption in der geträgerten IL. Der Unterschied besteht darin, dass die Absorption einen zeitabhängigen Lösungsvorgang beschreibt, während die Adsorption einer nahezu instantanen Stoffanreicherung an einer Feststoffoberfläche entspricht. Eine Abgrenzung zum Stofftransport in der heterogenen Katalyse mit SILPs ergibt sich dadurch, dass durch die Reaktion die Konzentration des Edukts in der IL in katalytischen Anwendungen niedrig gehalten wird, was eine konstante Triebkraft (chemisches Potential) für den Phasenübergang in die IL bewirkt. Dagegen wird bei der Sorption die IL-Schicht kontinuierlich bis zum Erreichen des Sättigungszustandes beladen. Aus diesem Grund ändert sich wie bei der Adsorption die Triebkraft während des Beladungsvorganges. Letztlich muss im Gegensatz zur Ad-/Absorption für die heterogene Katalyse noch der Abtransport der Produkte berücksichtigt werden.

### 2.2.3 Ionische Flüssigkeiten geträgert auf Kieselgel

Flüssigkeiten, die geometrischen Einschränkungen auf der Nanoskala unterliegen, werden als „eingesperrte Flüssigkeiten“ (confined liquids) bezeichnet. Im folgenden Kapitel wird konkret auf die Interaktion zwischen Kieselgeloberflächen und ionischen Flüssigkeiten, die in deren (nanoskaligen) Porensystem eingebracht bzw. „eingesperrt“ wurden, eingegangen. Zunächst werden die Charakteristika von reinem Kieselgel vorgestellt. Anschließend werden die Wechselwirkungen zwischen der Kieselgeloberfläche und den aufgetragenen Schichten einer IL beleuchtet.

### Eigenschaften von Kieselgel

Kieselgel (oder auch Silicagel) ist eine feste poröse Form von Siliciumdioxid, d.h. synthetische amorphe Kieselsäure im Festzustand mit der chemischen Formel  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (Abbildung 2.3). Der strukturelle Aufbau entspricht einer zufälligen Anordnung aus kugelförmigen Polykieselsäuren, die über Sauerstoffbrücken vernetzt und von einer übergeordneten Sekundärstruktur aus Poren durchzogen sind. Die kommerzielle Herstellung erfolgt durch die Neutralisierung einer wässrigen Natriumsilikatlösung (Wasserglas). Über die Prozessführung können die Eigenschaften wie die Größe der inneren Oberfläche, die Porosität und die Oberflächenchemie des erzeugten Kieselgels reguliert werden. Kieselgel weist hohe innere Oberflächen (bis zu  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{KG}}^{-1}$ ), gute mechanische Festigkeit [31], toxikologische Unbedenklichkeit [149] sowie eine vernachlässigbare katalytische Wirkung [149] auf und wird nur von Fluorwasserstoffsäure angegriffen (HF) [31,150].

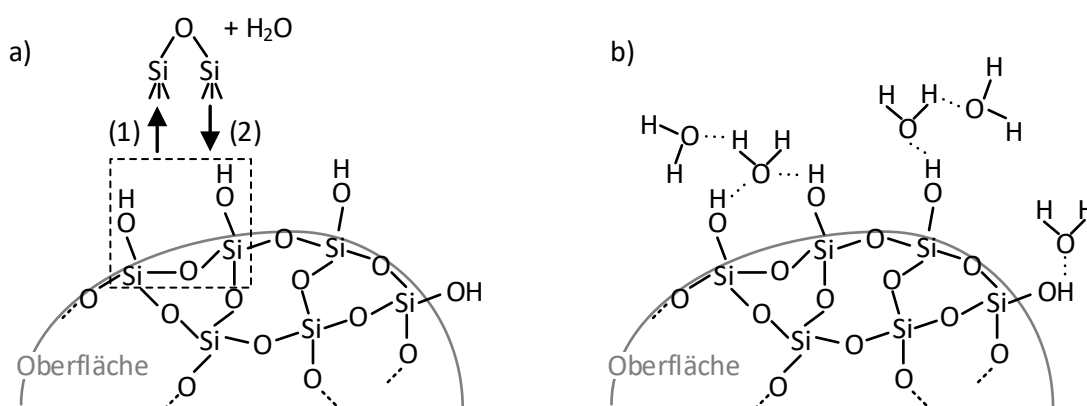


Abbildung 2.3: Vereinfachte Darstellung der Kieselgeloberfläche: a) im trockenen Zustand mit Darstellung der Dehydroxylierung (1) sowie der Rehydroxylierung (2), b) in Anwesenheit von Wassermolekülen.

Die Oberfläche von Kieselgel ist bestimmt durch die Gegenwart von Siloxan- ( $\text{Si-O-Si}$ ) und Silanolgruppen ( $\text{Si-OH}$ ). Dabei ist überwiegend die Silanolgruppe die oberflächenaktive Spezies, die für chemische Wechselwirkungen verantwortlich ist. Der Grad der Hydroxylierung der Oberfläche wird in der Literatur meist durch die Anzahl an Hydroxylgruppen (OH) pro Fläche angegeben (z.B. OH-Anzahl pro  $\text{nm}^2$ ). Es ist anzumerken, dass die Silanole zwischen isolierten, vicinalen und geminalen Gruppen weiter differenziert werden; im Rahmen dieser Arbeit wird keine weitere Unterscheidung getroffen. Bei erhöhten Temperaturen von  $190 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  kondensieren die Silanole an der Kieselgeloberfläche zu Siloxanen (Abbildung 2.3 a), (1) Dehydroxylierung), jedoch ist dieser Vorgang reversibel (Abbildung 2.3 a), (2) Hydroxylierung) [151–153]. In hinreichender Konzentration erzeugen die polaren Silanolgruppen eine hydrophile Oberfläche und wechselwirken auf molekularer Ebene mit Substanzen, die Wasserstoffbrückenbindungen (H-Bindungen) mit den Hydroxylgruppen ausbilden können. Vor diesem Hintergrund findet reines Kieselgel hauptsächlich Anwendung zur adsorptiven Abscheidung von Wasserdampf. Dabei werden die Wassermoleküle physikalisch über Wasserstoffbrücken sowohl mit den Silanolgruppen als auch untereinander gebunden, wodurch es für Multilagenaufbau an  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen zur Ausbildung eines Netzwerkes an H-Bindungen kommt (Abbildung 2.3 b)) [151]. Die erste Lage an Wasser auf der Oberfläche wird



dabei durch starke H-Bindungen immobilisiert, die weiteren Lagen nähern sich mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche den Bulk-Eigenschaften von Wasser an [154]. Für die adsorbierte Schicht an der Oberfläche wurde bereits beschrieben, dass diese strukturell anders ausgerichtet ist und Unterschiede in Entropie, Mobilität, Dielektrizitätskonstante, Viskosität etc. aufweist [154]. Durch die direkte Abhängigkeit zwischen der Anzahl an Hydroxylgruppen und der adsorbierten Menge an Wasser sind zur industriellen Gastrocknung (je nach Trocknungsaufgabe) mit Kieselgel große Oberflächen und somit kleine Porenradien (z.B. 3 nm) vorteilhaft [155]. Größere Poren werden zur Adsorption von biologischen Molekülen z.B. von Proteinen in der Bierklärung eingesetzt [155]. Die chemische Modifikation oxidischer Silica-Oberflächen zur Veränderung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften ist ein weiterer wichtiger Aspekt, der das Einsatzfeld von Kieselgel erweitert. Das Spektrum an immobilisierten Substanzen ist dabei sehr vielfältig: organische Verbindungen und Metallionen im Bereich der (chemischen) Analytik, Metallkomplexe in der Katalyse, Enzyme in der Biochemie bis hin zu Polymeren und Keramik in der Industrie [156]. Zusätzlich sind in den letzten zwei Dekaden die ionischen Flüssigkeiten für die Modifikation von Silica-Oberflächen in Erscheinung getreten [33]. Durch das breite Anwendungsfeld zeigt Kieselgel eine sehr gute Marktverfügbarkeit und konstant hohe globale Verkaufsmengen von 350.000 t im Jahr 2017 [157].

### Immobilisierung von ionischen Flüssigkeiten auf Kieselgel

Werden ionische Flüssigkeiten im Porensystem eines Kieselgels immobilisiert, wechselwirken diese über Wasserstoffbrücken mit den funktionellen Gruppen an der Oberfläche, wohl vorwiegend mit den Silanolgruppen (Si–OH) [33,158]. Je nach IL scheint allerdings auch eine dominante Rolle der Siloxangruppen (Si–O–Si) möglich [159]. Für geringe Mengen an immobilisierter IL, die für eine vollständige Belegung der Oberfläche mit einer Monolage noch nicht ausreichen ( $\alpha_{IL,M} \approx 20 - 30 \%$ ), konnte in kleinen Poren die Bildung von IL-Ansammlungen bzw. Clustern beobachtet werden [160,161]. Für größere IL-Mengen wird die Kieselgeloberfläche zunehmend vollständig bedeckt und die Bildung von Multilagen setzt ein [33,160]. Dabei ist das Benetzungsverhalten abhängig von der Polarität der Oberfläche und der Fähigkeit der Ionen H-Bindungen auszubilden, wofür dem Anion eine dominante Rolle zugesprochen wird [33,158,162]. Besitzt die verwendete IL keinen allzu hydrophoben Charakter, bildet sie auf Kieselgeloberflächen eine relativ homogene Belegung [161]. Weiterhin konnte sowohl durch theoretische als auch experimentelle Untersuchungen gezeigt werden, dass zum Ladungsausgleich an der Oberfläche die erste Moleküllage in der IL entweder mit Kationen hoch angereichert ist oder ausschließlich aus diesen besteht [33,158]. Im Einflussbereich der Oberfläche besitzen die IL-Moleküle, je nach Charakteristika der Oberfläche und der Ionen, eine spezifische räumliche Orientierung, die bereits Gegenstand zahlreicher molekulardynamischer Simulationen war. Diese geben Hinweis darauf, dass sich Imidazolium-basierte Kationen in hydrophilen (Silica-)Poren dicht an den Grenzflächen befinden, mit der Alkylkette parallel zu diesen gerichtet [33,163]. Für Imidazoliumkationen mit kurzen Alkylketten kann es zur Bildung von alternierenden Lagen aus Kationen und Anionen kommen [158,164]. Daraus resultiert zu einem eine kompakte Struktur der Moleküle im Grenzbereich, sodass dort die

Dichte der ionischen Flüssigkeit dem zwei- bis dreifachen Wert im Vergleich zum Bulk entsprechen kann [163]. Zum anderen ist die induzierte räumliche Anordnung relativ starr, weshalb die an der Kieselgeloberfläche angrenzenden Moleküle eine eingeschränkte molekulare Dynamik aufweisen (Struktur-Dynamik-Beziehung) [158,165]. Durch die geringe Beweglichkeit der fixierten Ionen liegt die Viskosität in der Grenzschicht um ein bis drei Größenordnungen höher als im Bulk [166], was mit einer relativ geringen Sensitivität gegen Temperaturänderungen verbunden ist [158]. Auch eine verminderte Wärmekapazität ist deswegen zu beobachten [167]. Im Sinne der Vollständigkeit soll erwähnt werden, dass auch die Konfiguration der Ionen (cis-trans) in der oberflächennahen Schicht beeinflusst werden kann [158]. Mit steigendem Abstand zur Porenoberfläche ist deren Einfluss auf die IL-Moleküle zunehmend vernachlässigbar, d.h. die Eigenschaften der oberen Multilagen entsprechen denen der reinen ionischen Flüssigkeit [158,160]. Demzufolge können die Eigenschaften und das Verhalten von ionischen Fluiden immobilisiert auf (Kieselgel-)Oberflächen als Summe der Anteile einer Kontaktschicht (Monolage) und einer Bulk-Phase (obere Multilagen), gemäß des Two-Population-Modells, betrachtet werden [168]. Das Verhältnis der Anteile entspricht dem Grad der Abweichung vom Reinstoffverhalten. Dieses ist vom Mengenanteil der Moleküle in der Grenzschicht abhängig und kann durch das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der ionischen Flüssigkeit abgeschätzt werden [168].

### [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] immobilisiert auf Kieselgel

Für das System [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel sind in der Literatur bisher nur wenig Daten vorhanden. Schulz zeigte, dass der Schmelzpunkt von 32 °C für reines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], gemäß der Gibbs-Thomas-Gleichung, in Glassporen mit 31 nm auf 23 °C verringert wird [121]. Heym et al. untersuchten die thermische Stabilität von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] auf zwei Kieselgelen unterschiedlicher Porenstruktur [12,103]. In Übereinstimmung mit dem Two-Population-Modell zeigte sich, dass die Kinetik der thermischen Zersetzung der geträgerten IL ebenfalls in einen mit dem Träger wechselwirkenden Anteil der Monolage und einem trägerunabhängigen Anteil separiert werden sollte. Für die Kinetik der Zersetzung des vom Trägermaterial unabhängigen Anteils kann die Kinetik der reinen (ungeträgerten) ionischen Flüssigkeit verwendet werden. Ein Unterschied wurde in der Kinetik der thermischen Zersetzung der Monolage der geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] auf Kieselgel 60 ( $a_{BET,KG60} = 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und Kieselgel 100 ( $a_{BET,KG100} = 335 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) sichtbar. Dies ist auf die größere Grenzfläche zwischen IL und Trägermaterial beim Kieselgel 60 zurückzuführen, da sich dann mehr Moleküle der IL in direktem Kontakt mit den Silanolgruppen an der Kieselgeloberfläche befinden, die als Katalysator für die thermische Zersetzung wirken (größeres Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis). Grundsätzlich weisen Kieselgeloberflächen aber einen nachweislich geringen katalytischen Einfluss auf die thermische Stabilität von ionischen Fluiden auf [12,158]. Die von Heym für [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 60 und Kieselgel 100 gefundenen maximalen industriellen Anwendungstemperaturen für 1 % Zersetzung pro Jahr sind in Tabelle 2.4 gezeigt.

Tabelle 2.4: Maximale industrielle Anwendungstemperaturen für 1 % Massenverlust durch thermische Zersetzung pro Jahr für [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] ( $\alpha_{IL} = 0,5$ ) geträgert auf Kieselgel 60 und Kieselgel 100 sowie für reines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] als Referenzwert.

Probe	reines [EMIM][MeSO <sub>3</sub> ]	[EMIM][MeSO <sub>3</sub> ] auf Kieselgel 60	[EMIM][MeSO <sub>3</sub> ] auf Kieselgel 100
$T_{max,Zers,1\% a^{-1}}$ in °C	160	154	152

Durch den niedrigen Dampfdruck dieser IL (Tabelle 2.2) ist im kontinuierlich durchströmten Festbett aus [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] immobilisiert auf Kieselgel der Massenverlust rein durch thermische Zersetzung und durch den Abtransport der Zersetzungsprodukte bedingt [103]. Schlussendlich kann gesagt werden, dass eine adäquate thermische Stabilität für industrielle Anwendungen des Systems [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel für Temperaturen unter 150 °C gegeben ist.

## 2.3 Sorptionsisothermen von Wasserdampf

Die Bezeichnung Sorption stellt einen Oberbegriff für die selektive Aufnahme eines Stoffes durch eine kondensierte Phase (d.h. Flüssigkeiten oder Festkörper) ohne eine weitere Präzisierung der wirkenden Triebkraft oder dem Ausmaß von Oberflächen- und Volumeneffekten dar [150,169]. Die Sorptionsisotherme beschreibt für eine gegebene Temperatur das Gleichgewicht zwischen der aufnehmenden Phase (Sorbens) und einer aufzunehmenden Phase (Sorptiv), die als Fluid oder in gelöster Form vorliegt. Zu diesem Zweck wird die Beladung des Sorbens mit dem Sorptiv in Abhängigkeit der Konzentration des Sorptivs in der umgebenden Fluidphase bei konstanter Temperatur aufgetragen. Das gebundene Sorptiv wird als Sorbat bezeichnet. Dringt das Sorptiv während des Beladungsvorganges in das Volumen des Sorbens ein, wird von Absorption gesprochen. Kommt es zu einer Anreicherung des Sorptivs an der Grenzfläche einer festen Phase, wird der Vorgang als Adsorption bezeichnet. Die Art der Interaktion führt zu einer Unterscheidung zwischen chemischen (Chemisorption) und physikalischen (Physisorption) Bindungen [170,171]. Die Art und die Stärke der Bindungskräfte hängt dabei maßgeblich von der Paarung aus Sorbens und Sorptiv ab. Im Folgenden wird auf die physikalische Sorption eingegangen. Hierfür sind vornehmlich schwache Van-der-Waals-Kräfte verantwortlich, d.h. in der Regel anziehende intermolekulare Wechselwirkungen bedingt durch die strukturellen und elektronischen Stoffeigenschaften (Polarisation und Dipolmoment) [172–175]. Dieselben Kräfte sind für die Nichtidealität realer Gase und für die Kondensation von Dämpfen verantwortlich, sodass die Bindungsenergie der Gasphasenphysisorption etwa dem 1,5-fachen der Verdampfungsenthalpie des Sorptivs entspricht [148]. SILP-Materialien können Charakteristika absorptiver (Lösung in der imprägnierten IL) und adsorptiver (Adsorption an noch freier Oberfläche) Systeme besitzen. Dabei sind die Vorgänge der Absorption und der Adsorption oft nicht eindeutig voneinander abzugrenzen [176]. Zudem zeigen beide Vorgänge besonders für die physikalische Bindung zwischen Sorptiv und Sorbens eine starke Ähnlichkeit [177], dennoch wurden sie historisch meist als eigenständige Phänomene untersucht.

Um die Herkunft der jeweiligen Betrachtungen mit zu berücksichtigen, werden nachfolgend gezielt die Präfixe Ad- und Ab- verwendet.

Eine Klassifizierung von Physisorptionsisothermen auf porösen Feststoffen wird von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) vorgeschlagen [178,179]. Entsprechend Abbildung 2.4 können folgende sechs Typen, je nach den Eigenschaften von Adsorptiv und Adsorbens, unterschieden werden:

- Typ I: mikroporöse Feststoffe,
- Typ II: nicht- oder makroporöser Feststoff,
- Typ III: ähnlich zu Typ II mit schwachen Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen,
- Typ IV: mesoporöser Feststoff mit Hysterese durch Kapillarkondensation,
- Typ V: ähnlich zu Typ IV mit schwachen Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen und
- Typ VI: stufenweise Mehrschicht-Adsorption auf einer ebenmäßigen Oberfläche.

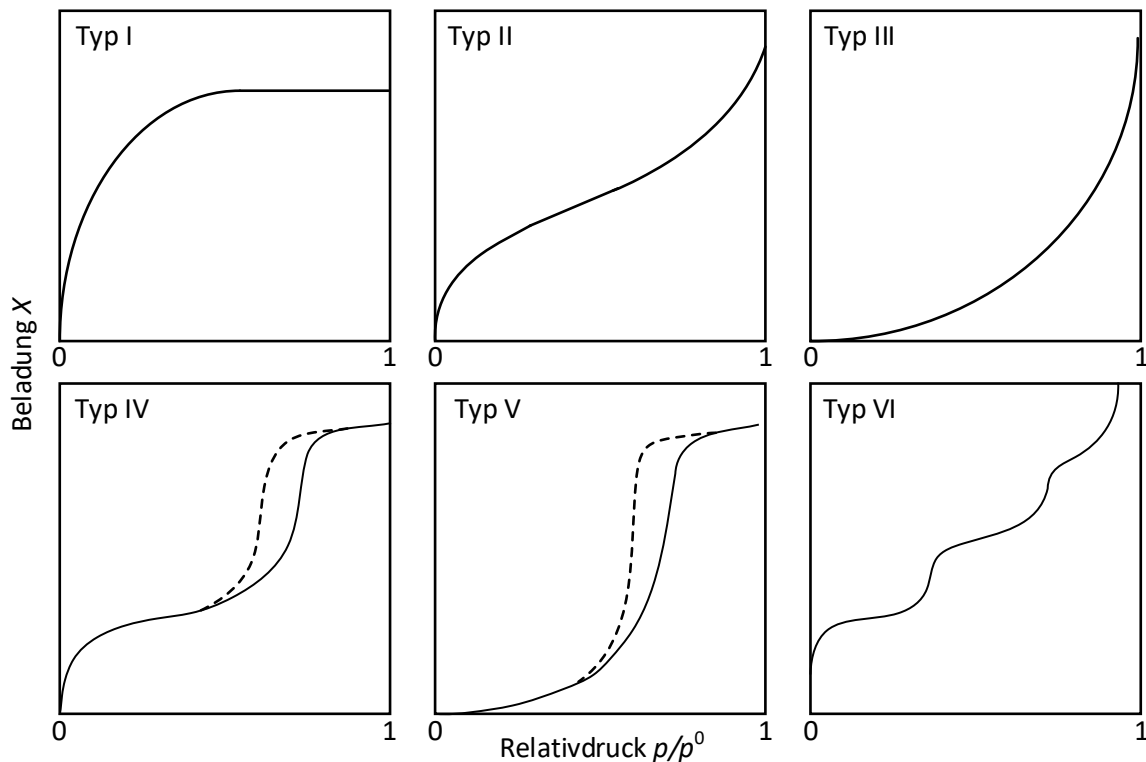


Abbildung 2.4: Klassifizierung der Physisorptionsisothermen gemäß IUPAC von 1985 [179], aktualisiert und erweitert 2015 [178].

Für den Einsatz zur Stofftrennung werden zum einen Isothermen vom Typ I verwendet, wie sie zum Beispiel bei Zeolithen und Aktivkohlen auftreten; zum anderen werden auch Typ IV Isothermen genutzt, die kennzeichnend für mesoporöse oxidische Adsorbentien oder Molekularsiebe sind. Die Typ I Isothermen sind vollständig reversibel und zeigen für geringe Relativdrücke einen steilen Anstieg der Beladung. Dieser ist auf die verstärkte Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorptiv in Mikroporen ( $d_{pore} < 2 \text{ nm}$ ) zurückzuführen, wodurch es dort zur Mikroporenfüllung kommt. Je nach exakter Größe der Mikroporen wird für höhere Relativdrücke ein Grenzwert der

Beladung erreicht, der vom zugänglichen Porenvolumen und der Bedeckung der internen Oberfläche bestimmt wird [178]. Die Typ IV Isothermen zeigen, analog zu Isothermen des Typ II, anfänglich die Bildung einer Monolage und anschließend den Aufbau von Multilag. Für höhere Relativdrücke beinhalten Typ IV Isothermen eine Hystereseschleife, die von der Kapillarkondensation des Adsorptivs in den Mesoporen ( $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$ ) des Adsorbens verursacht wird. Bei vollständiger Sättigung ( $p/p^0 \rightarrow 1$ ) erreicht die Beladung einen Grenzwert, der vom zugänglichen Porenvolumen des Adsorbens abhängt. Das Phänomen der Kapillarkondensation ist dabei kennzeichnend für die Sorption von Dämpfen, da die adsorbierte Stoffkomponente im unterkritischen Zustand vorliegen muss [180]. Die Art und die Form der Hystereseschleife lässt sich ebenfalls in verschiedene Typen differenzieren und kann zur Gewinnung von weiteren Erkenntnissen bezüglich der Porenstruktur mesoporöser Materialien herangezogen werden [178]. Der Vorgang der Kapillarkondensation, auch als Porenkondensation bezeichnet, wird im nachfolgenden Kapitel weiter spezifiziert.

### 2.3.1 Adsorptionsisothermen auf Kieselgel

Im Vorgriff auf die Versuchsergebnisse dieser Arbeit ist in Abbildung 2.5 die Adsorptionsisotherme von Wasserdampf auf Kieselgel 90 bei 25 °C gezeigt.

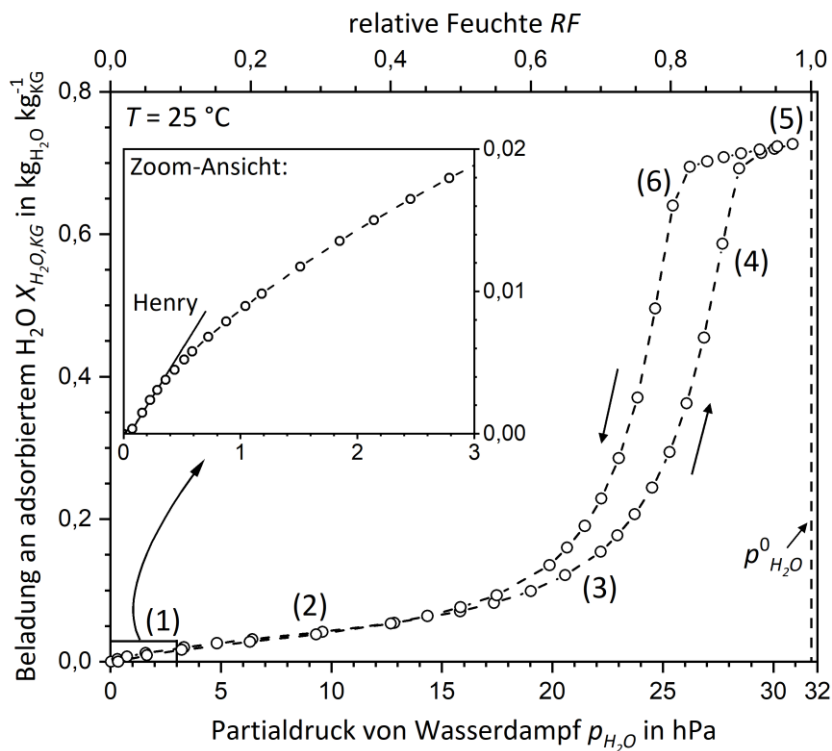


Abbildung 2.5: Adsorptionsisotherme von Wasserdampf auf Kieselgel 90 bei 25 °C. Das einliegende Diagramm zeigt eine vergrößerte Ansicht des Partialdruckbereiches bis 3 hPa. Der Ad- und Desorptionsvorgang ist in Einzelschritte (1) bis (6) unterteilt, die in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt sind. Der Sättigungsdampfdruck von Wasser  $p^0_{\text{H}_2\text{O}}$  bei 25 °C beträgt 31,7 hPa.

Wie der Abbildung 2.5 entnommen werden kann, zeigt die Ad-/Desorption von Wasserdampf auf mesoporösem Kieselgel eine Isotherme des Typ IV nach IUPAC Klassifizierung. Eine vereinfachte schematische Darstellung des Ad- und Desorptionsvorgangs in mesoporösen Feststoffen, d.h. der Vorgänge in den Einzelschritten (1) bis (6) der in Abbildung 2.5 gezeigten Isotherme, ist in Abbildung 2.6 wiedergegeben.

Anfänglich wechselwirken die Wassermoleküle direkt mit den Silanolgruppen der Silica-Oberfläche (1) (Kapitel 2.2.3). Mit zunehmendem Relativdruck bzw. Partialdruck an Wasserdampf werden die Silanolgruppen vollständig belegt (2), d.h. die Isotherme zeigt ein Plateau, das kennzeichnend für die Bildung einer Monolage ist. Allerdings gilt für Wasser auf Kieselgel, dass die hydrophoben Bereiche zwischen den Silanolgruppen nicht abgedeckt werden, d.h. die Oberfläche je nach Grad der Hydroxylierung meist nicht vollständig bedeckt ist. Für den Bereich der Monolage ist allgemein anerkannt, dass pro Silanolgruppe im Mittel ein Wassermolekül an diese gebunden ist [181–183]. Wird der Partialdruck weiter erhöht, setzt die Bildung von Multilagen ein (3). Für Kieselgele entstehen dabei Cluster aus den gebundenen Wassermolekülen um die Silanolgruppen (Abbildung 2.3) [151,184].

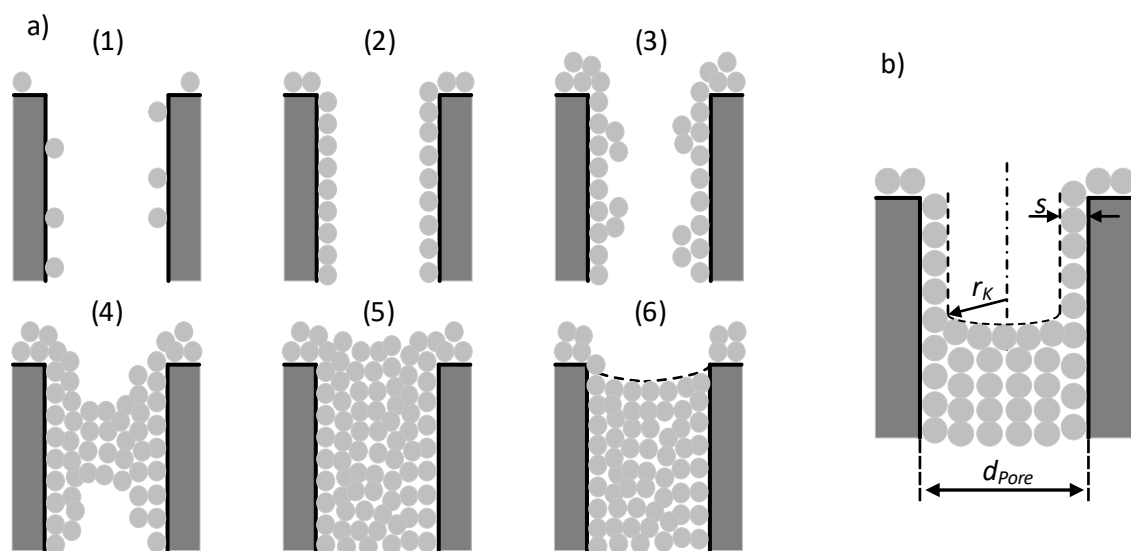


Abbildung 2.6: a) Vereinfachte schematische Darstellung des Ad-/Desorptionsvorganges für eine IUPAC Typ IV-Isotherme (mit Kapillarkondensation). b) Charakteristische Größen der Kapillarkondensation.

In Abhängigkeit der verbleibenden Porengröße setzt ab einem bestimmten Partialdruck das Phänomen der Kapillarkondensation ein (4). Dieses basiert auf der Phasenumwandlung von Molekülen aus der Dampfphase zu einer flüssigkeitsähnlichen Phase für Partialdrücke unterhalb des Sättigungsdampfdrucks  $p_{H_2O}^0$ . Dabei ist die Absenkung des Dampfdrucks auf kapillare Zugkräfte zurückzuführen [185]. Der Vorgang der Kapillarkondensation ist vom Vorgang der Mikroporenfüllung explizit abzugrenzen, da es bei diesem zu keiner Phasenumwandlung kommt [178]. Sind die Kapillaren komplett gefüllt, erreicht die Beladung einen Grenzwert (5). Wird anschließend für die Desorption der Wasserdampfpartialdruck schrittweise verringert (6), findet der Übergang der Wassermoleküle in die Dampfphase an einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche statt. Im Ver-

gleich zum Füllvorgang liegt hier ein anderer Mechanismus vor, weshalb es zur Ausbildung einer Hysterese kommt. Der Radius, der den Vorgang der Kapillarkondensation bestimmt, wird oft als Kelvin-Radius  $r_K$  bezeichnet (Abbildung 2.6 b)). Sind die Oberflächenspannung  $\sigma$  und das molare Volumen  $v_{mol}$  der kondensierten Phase bekannt, kann für zylindrische Poren der Grenzradius für das Einsetzen von Kapillarkondensation bei der Adsorption ( $r_K = 2 r_{pore,G}$ ) mit Gl. (2.5) und für die Entleerung der Poren bei der Desorption ( $r_K = r_{pore,G}$ ) mit Gl. (2.6) bestimmt werden.

$$\text{Adsorption:} \quad r_{pore,G} = \frac{\sigma v_{mol}}{RT \ln\left(\frac{p^0}{p}\right)} \quad (2.5)$$

$$\text{Desorption:} \quad r_{pore,G} = \frac{2 \sigma v_{mol}}{RT \ln\left(\frac{p^0}{p}\right)} \quad (2.6)$$

Der Faktor 2, der die Gleichungen unterscheidet, resultiert aus der Annahme von zylindrischen Poren. Der Kelvin-Radius der Adsorption ist dann zweimal so groß wie der (verbleibende) Radius der Mesopore, d.h. der Radius der leeren Pore abzüglich der Monolagendicke  $s$  des Adsorptivs. Bei der Desorption entspricht der Kelvin-Radius dem verbleibenden Porenradius. Für Wasserdampf bei 25 °C gilt  $\sigma = 72,3 \text{ mN m}^{-1}$  und  $v_{mol} = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

### 2.3.2 Absorptionsisothermen in [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]

Zur Betrachtung des Sorptionsverhaltens von hygroskopischen ionischen Flüssigkeiten ist in Abbildung 2.7 vorgehend auf die Versuchsergebnisse dieser Arbeit die Sorptionsisotherme von Wasserdampf in reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei 25 °C über den gesamten Relativdruckbereich von Wasserdampf bzw. der gesamten relativen Feuchte  $RF$  dargestellt. Aufgetragen ist die Beladung der IL ( $X_{H_2O,IL}$ ) über dem Wasserdampfpartialdruck. Zusätzlich ist die aus dem Raoult'schen Gesetz (Gl. (2.1)) berechnete Wasserdampfbeladung einer idealen Lösung ( $\gamma_{H_2O,IL} = 1$ ) gezeigt.

Zum einen kann Abbildung 2.7 entnommen werden, dass [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] sehr große Mengen an Wasser aufnehmen kann und einer Typ III-Isotherme nach IUPAC ähnelt [178]. Zum anderen spiegelt die Isotherme das in Kapitel 2.1.4 erläuterte Absorptionsverhalten von Wasser in reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] wieder. So dominieren für molare Wassergehalte  $x_{H_2O} < 0,8$  ( $RF < 0,5$ ) die Wechselwirkungen zwischen den IL- und Wassermolekülen und bilden die erwähnten mizellen-artigen Formationen. In diesem Bereich erweist sich die Absorption als vollständig reversibel. Für molare Wassergehalte  $x_{H_2O} > 0,8$  aggregieren die Wassermoleküle zu Netzwerken bzw. Clustern, wodurch die Struktur signifikant verändert wird. In Nähe des Sättigungsdampfdruckes, d.h. für  $RF > 0,8$ , führt die Aggregation der Wassermoleküle zu einer exponentiellen Beladungskurve. Diese tritt nur bei hygroskopischen und vollständig wasserlöslichen ionischen Flüssigkeiten auf [84]. Eine Änderung in der chemischen Struktur während der Wassersorption kann zum Auftreten einer Hysterese führen [186]. Die Clusterbildung führt für die Absorption und Desorption zu verschiedenen chemischen Zusammensetzungen und molekularen Strukturen, was in einer regellosen

Hysterese resultiert. Diese zeigt in statisch-volumetrischen Sorptionsexperimenten (Kap. 4.4) eine geringe Reproduzierbarkeit (Abbildung 2.7).

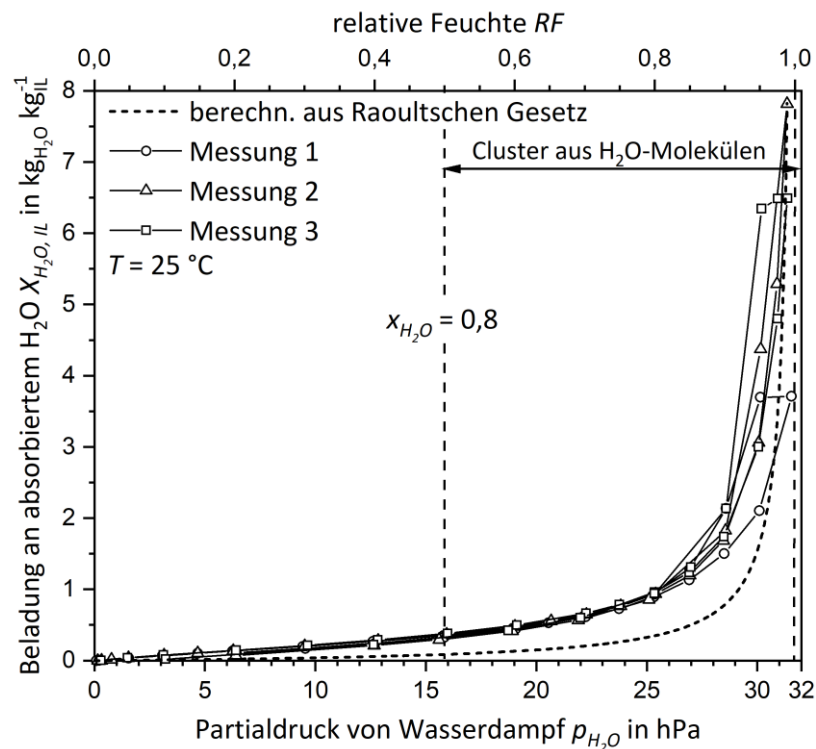


Abbildung 2.7: (Ab-)Sorptionsisothermen von Wasserdampf in  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  bei 25 °C. Zudem ist der mit dem Raoult'schen Gesetz (Gl. (2.1)) berechnete Verlauf der Beladung an Wasser für eine ideale Lösung ( $\gamma_{\text{H}_2\text{O},\text{IL}} = 1$ ) eingezeichnet. Es ist der Bereich hoher molarer Wasseranteile ( $x_{\text{H}_2\text{O}} > 0,8$ ) markiert, in dem es zur Formation von Clustern bzw. einem Netzwerk aus Wassermolekülen kommt. Der Sättigungsdampfdruck von Wasser  $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$  ( $\text{RF} = 1$ ) bei 25 °C beträgt 31,7 hPa.

In Abbildung 2.8 ist der aus der gemessenen Sorptionsisotherme bestimmte molare Anteil an Wasser in der flüssigen Phase (aus  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) als Funktion des anliegenden Wasserdampfpartialdrucks  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  bei einer Temperatur von 25 °C dargestellt.

Eine Analyse des realen Verhaltens der binären  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische, d.h. der Abweichungen vom idealen Verhalten, erfolgt in Abbildung 2.8 anhand der Gegenüberstellung der Messdaten (reales Verhalten) mit dem Gesetz von Henry für eine ideal verdünnte Lösung und mit dem Raoult'schen Gesetz für eine ideale Lösung. Aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und den Molekülen der IL zeigen die binären IL/ $\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen eine deutliche Nichtidealität, zu deren Beschreibung üblicherweise der Aktivitätskoeffizient ( $\gamma_{\text{H}_2\text{O},\text{IL}}$ ) als Korrekturfaktor verwendet wird (Kap. 2.1.3). Infolgedessen sind die Grenzfälle des idealen Verhaltens in verdünnter Lösung gemäß Henry und in idealer Lösung nach dem Raoult'schen Gesetz auf sehr kleine Bereiche an Wasserdampfpartialdrücken limitiert (Abbildung 2.8). Die starke Interaktion der Moleküle führt weiterhin zu einer erheblich verbesserten Sorptionskapazität der IL  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  für Wasserdampf im Vergleich zu einer idealen Lösung (Abbildung 2.7).



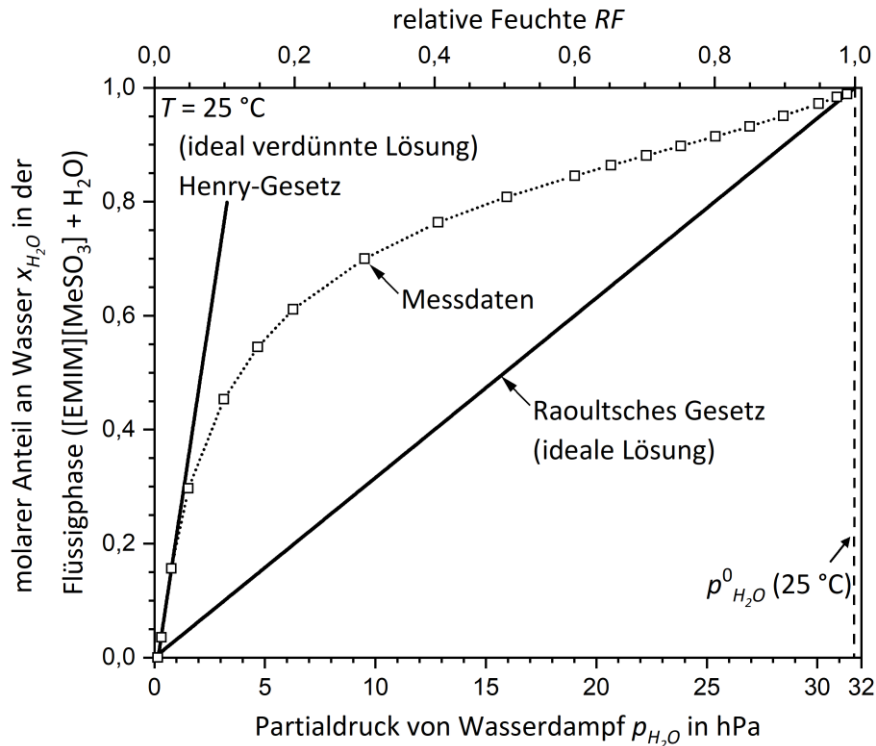


Abbildung 2.8: Molarer Anteil von Wasser in der flüssigen Phase ([EMIM][MeSO<sub>3</sub>] + H<sub>2</sub>O) als Funktion des anliegenden Wasserdampfpartialdrucks bei einer Temperatur von 25 °C. Für eine Analyse des realen Verhaltens der binären IL/H<sub>2</sub>O-Gemische sind zu den Messdaten das Gesetz von Henry für eine ideal verdünnte Lösung und das Raoult'sche Gesetz für eine ideale Lösung gezeigt.

### 2.3.3 Mathematische Beschreibung von Sorptionsisothermen

Zur mathematischen Beschreibung von Sorptionsisothermen existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Modellgleichungen. Übersichten gängiger Gleichungen und ihrer Eigenschaften finden sich in zahlreichen Literaturstellen [150,187–189].

Die nach Freundlich benannte empirische Modellgleichung ist in Gl. (2.7) gegeben.

$$X_{H_2O,f} = a_f \cdot p_{H_2O}^{b_f} \quad (2.7)$$

Herbei stehen  $X_{H_2O,f}$  und  $p_{H_2O}$  für die Beladung und den Partialdruck von Wasserdampf,  $a_f$  und  $b_f$  stellen die systemspezifischen Freundlich-Parameter für eine konstante Temperatur dar. Die Freundlich-Isotherme berücksichtigt energetisch ungleiche Sorptionsplätze, d.h. mit zunehmender Beladung sinkt die Stärke der Wechselwirkung zwischen Sorptiv und Sorbens, da die hochenergetischen Sorptionsplätze zuerst belegt werden [188]. Daher findet diese Gleichung verbreitet Anwendung für heterogene Systeme wie zum Beispiel bei der Adsorption von organischen Verbindungen auf Aktivkohle [188]. Die Freundlich-Parameter sind keine physikalischen Größen, können jedoch eine vertiefte Einsicht in das Sorptionsverhalten eines Systems geben [189,190]. Der Parameter  $a_f$  kann als Angabe der maximalen Beladungskapazität und der Parameter  $b_f$  als ein Maß für die energetische Heterogenität der (Ad-)Sorptionsplätze betrachtet werden. Dabei gilt: Je

geringer der Wert von  $b_f$  (mit  $b_f > 0$ ), desto ausgeprägter der heterogene Charakter. Ein häufig angeführter Kritikpunkt gegen die Freundlich-Isotherme ist die fehlende thermodynamische Konsistenz, da sie für geringe Partialdrücke nicht gegen einen konstanten Henry-Koeffizienten strebt [150].

Die Guggenheim-Anderson-de Boer-Isotherme, GAB-Isotherme, stellt eine Modifizierung der allgemein bekannten Brunauer-Emmett-Teller-Isotherme (BET-Isotherme) dar. Die BET-Isotherme gilt zwar als exzellente Modellgleichung zur Oberflächenbestimmung poröser Feststoffe, allerdings werden reale Isothermen meist nur im Relativdruckbereich ( $p/p^0$ ) von 0,05 bis 0,35 abgebildet [191–193]. Das BET-Modell unterscheidet zwischen der Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{ads}$ , bestehend aus Verdampfungs- und Bindungsenthalpie, für die erste adsorbierte Lage und der Kondensationsenthalpie  $\Delta H_{Kond} (= -\Delta H_{verd})$  für die nachfolgenden höheren Lagen (2-Parameter-Modell). Für die GAB-Isotherme wird zusätzlich eine (im Vergleich zur ersten adsorbierten Lage) verringerte Enthalpie der Lagen zwei bis neun angenommen, bevor für die höheren Lagen die Kondensationsenthalpie angesetzt wird (3-Parameter-Modell) [191,194]. Mit dieser präzisierten Modellvorstellung wurde zuerst von Anderson analog zur BET-Gleichung eine Modellgleichung hergeleitet, die einen erweiterten Anpassungsbereich für Relativdrücke bis zu 0,8 besitzt [191]. In der Folgezeit, in der sie sowohl von Guggenheim [195] als auch de Boer [196] unabhängig bestätigt wurde, ist sie heute als GAB-Isotherme bekannt. Für die Wasserdampfsorption folgt die Modellgleichung zu:

$$X_{H_2O,GAB}(T) = X_M \cdot \frac{C K \left( \frac{p_{H_2O}}{p^0_{H_2O}(T)} \right)}{\left( 1 - K \left( \frac{p_{H_2O}}{p^0_{H_2O}(T)} \right) \right) \left( 1 + (C - 1) K \left( \frac{p_{H_2O}}{p^0_{H_2O}(T)} \right) \right)} \quad (2.8)$$

$p^0_{H_2O}(T)$  ist der Sättigungsdampfdruck von Wasser bei der Temperatur  $T$  und  $X_M$  die spezifische Massenbeladung einer Monolage. Der Parameter  $C$  beschreibt, identisch zur BET-Theorie, die Stärke der Wechselwirkungen zwischen dem Wasser und dem (Ad-)Sorbens in der ersten Lage,  $K$  ist ein Korrekturfaktor, der die Differenz der freien Enthalpie der Wassermoleküle an den äußeren (Ad-)Sorptionsplätzen und der darüber liegenden flüssigkeitsähnlichen Phase einbezieht. Das GAB-Modell gilt als weiterentwickelte Modifikation des BET-Modells mit erweitertem Anpassungsbereich [197]; für den Fall  $K = 1$  geht Gl. (2.8) daher in die BET-Gleichung über. Die GAB-Modellgleichung ist weithin als bester Ansatz zur Charakterisierung von Wasserdampfisothermen über den gesamten Relativdruckbereich anerkannt und bereits etabliert, insbesondere für die Sorption von Wasser in natürlichen Substanzen wie z.B. Proteinen [198], Holz [199], Erdboden [200] oder Lebensmitteln [186,201,202]. Mit der Betrachtungsweise eines sukzessiven Aufbaus aus Mono- und Multilagen der Hydrathüllen um einzelne Ionen wurde von Stokes und Robinson mit dem GAB-Modell die Beladungskurve der Absorption von Wasser in elektrolytischen Lösungen beschrieben [203]. Dieser verallgemeinerte Sorptionsgedanke für wässrige Lösungen wurde von Dutcher et al. ebenfalls aufgegriffen [177]. Askalany et al. zeigten vor kurzem am Beispiel von

[EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei 25 °C, dass die GAB-Isotherme grundsätzlich zur Beschreibung der Beladungskurven von Wasserdampf in reinen und geträgerten hygroskopischen ionischen Flüssigkeiten herangezogen werden kann [90]. Damit ist das GAB-Modell für reine ILs eine interessante Alternative gegenüber der Beschreibung der Beladungskurve mit dem Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht, z.B. durch empirische Korrelationen für den Aktivitätskoeffizienten oder dem NRTL-Modell.

## 2.4 Verfahren zur Trocknung von Gasströmen

Die Abtrennung von Wasserdampf aus Gasströmen stellt ein wichtiges industrielles Trennverfahren dar, weil es bei hohen Wasserdampfgehalten zu Korrosion, ungewünschten Nebenreaktionen und der Deaktivierung von wasserempfindlichen Katalysatoren und Adsorbentien kommen kann [20,204–207]. Hinsichtlich des Transports in Pipelines können zusätzlich Druckstöße, Schwallströmungen und Verstopfungen durch die Bildung von Gashydraten auftreten [19,21,208]. In zahlreichen Einsatzgebieten wie zum Beispiel der Erdgasgewinnung, der Speicherung von Erdgas in unterirdischen Reservoirs und der Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse liegen die Gase hinterher vollständig mit Wasserdampf gesättigt vor und benötigen effiziente Trocknungsverfahren bei umgebungsnahen Temperaturen [21,209–211]. Im Fall von Erdgas sollte für eine Netzeinspeisung der Taupunkt des verbliebenen Restwasserdampfes nach der Trocknung -8 bis -15 °C betragen [212]. Der Taupunkt *TP* ist die Temperatur, bei welcher der im Gas enthaltene Wasserdampf auskondensiert (100 % relative Feuchte *RF*).

Industriell werden im Wesentlichen drei verschiedene Trocknungsverfahren eingesetzt:

In der Kondensationstrocknung erfolgt nach der Abkühlung des Gases auf den gewünschten Taupunkt die Abtrennung des Kondensats. Dieses Verfahren gilt als vorteilhaft, wenn durch hohe Druckdifferenzen (> 80 bar [209]) eine Expansionskühlung (Joule-Thomson-Effekt) durchführbar ist. Ohne den Einsatz spezieller Kälteprozesse ist der erreichbare Taupunkt auf ca. 15 °C beschränkt (Luft- bzw. Wasserkühlung).

Die zwei bedeutendsten Trocknungsverfahren sind die Absorption in hygroskopischen Lösungsmitteln und die Adsorption an der Oberfläche poröser Feststoffe [205,209]. Dabei stellt die absorptive Gaswäsche, auch als Nasswäsche bezeichnet, unter Einsatz von Triethylenglykol (TEG) das industriell am meisten angewendete Verfahren da [21,213]. Dieses gilt insbesondere für große zu trocknende Gasdurchsätze als vorteilhaft und ermöglicht einen relativ einfachen Austausch des preiswerten Trocknungsmittels TEG [213]. Der mit TEG erzielbare Taupunkt nach der Trocknung liegt üblicherweise bei ca. -10 °C [209]. Nachteilig sind die Verdunstungsverluste an TEG und die damit verbundenen Produktverunreinigungen [95] (Kap. 2.1.3). Allgemein erfordert dieses Verfahren günstige und nicht korrosive Trocknungsmittel mit hoher Affinität zu Wasser und einer geringen Viskosität, um einen effizienten Prozess zu gewährleisten [213]. Wie bereits in Kap. 2.1.2 und Kap. 2.1.3 erläutert, wurden ILs bereits umfangreich als Absorptionsmittel für eine solche Prozessführung untersucht; diese erfüllen die Anforderungen aber nur teilweise.

Im dritten Verfahren, der adsorptiven Abscheidung von Wasserdampf, werden poröse Feststoffe meistens in Festbett-Anordnung durchströmt. Übliche Adsorbentien für Trocknungsaufgaben

stellen dabei Silica- und Aluminium-basierte Festkörper sowie Molekularsieve dar [205,208]. Obwohl absorptive Gaswäscher den adsorptiven Anlagen hinsichtlich der Installationskosten überlegen sind [213], zeigen Adsorptionsanlagen ein hohes wirtschaftliches Potential im Bedarf sehr geringer Taupunkte ( $TP < -50\text{ °C}$  [213]) sowie für kleine und mittlere Gasdurchsätze. Weiterhin besitzen sie eine relativ lange Lebensdauer sowie einen geringen Platzbedarf [20,213,214]. Nachteilig ist die instationäre Betriebsweise (Adsorption und Desorption).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Trocknung von Gasen über die Absorption von Wasserdampf in nanoskaligen IL-Schichten, eingebracht im Porensystem poröser Trägermaterialien. Dabei ist die Verfahrensweise im Festbett analog zum klassischen Adsorptionsprozess, sodass dieser im Folgenden näher betrachtet wird.

### 2.4.1 Stand der Technik der adsorptiven Gastrocknung

In der adsorptiven Trenntechnik werden fast ausschließlich diskontinuierlich betriebene Festbetten verwendet. Um dennoch kontinuierlich anfallende Gasströme reinigen zu können, sind in der Regel mindestens zwei Adsorptionskolonnen parallel angeordnet. In Abbildung 2.9 ist der prinzipielle Aufbau einer industriellen Adsorptionsanlage für die Gastrocknung dargestellt.

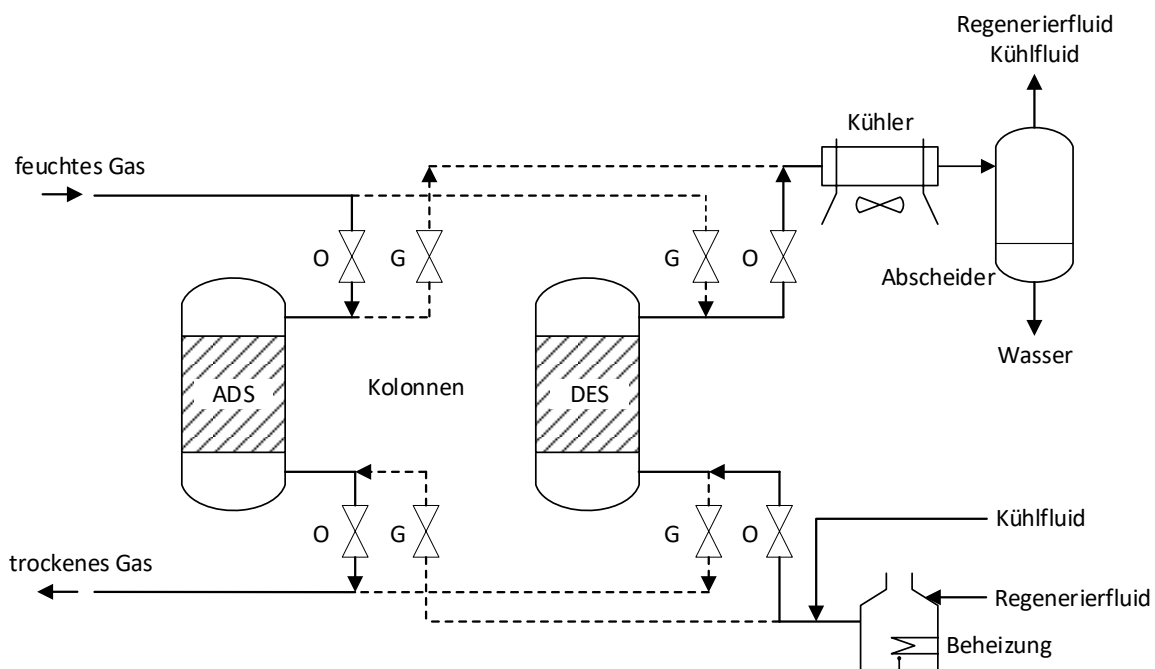


Abbildung 2.9: Schema einer industriellen Adsorptionsanlage mit zwei parallel angeordneten Festbettkolonnen am Beispiel einer Gastrocknung mit Temperaturwechselverfahren (TSA). Die linke Kolonne befindet sich im Beladungsvorgang (ADS), wohingegen die rechte regeneriert wird (DES). Für die Ventilstellungen gilt: O: geöffnet, G: geschlossen. Abbildung modifiziert und angepasst nach [21,150,215].

Von den parallel angeordneten Festbetten befindet sich eines im Beladungsvorgang mit dem Adsorptiv (ADS), während das andere regeneriert bzw. desorbiert wird (DES). Im abgebildeten Verfahren erfolgt die Desorption (von unten nach oben durchströmt) durch das Temperaturwechselverfahren (Temperature Swing Adsorption, TSA). Dabei wird die beladene Schüttung meist direkt

durch ein heißes Fluid erwärmt und dem Adsorbat die benötigte Desorptionswärme zugeführt. Zu diesem Zweck wird häufig ein inertes Spülgas oder ein Teil des getrockneten Produktgases verwendet [20,173]. Die TSA-Regeneration mit direkter (Heißgas) oder indirekter Wärmezufuhr (z.B. Wandheizung) wird vornehmlich bei stark gebundenen Adsorbaten, d.h. hohen erforderlichen Desorptionswärmen ( $> 30 \text{ kJ mol}^{-1}$  [150]), eingesetzt. Industriell findet die TSA vor allem für Trocknungsaufgaben und zur Abtrennung von Permanentgasen wie Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid etc. Anwendung [216]. Für weniger stark gebundene Adsorptive mit niedrigeren Phasenänderungswärmen werden häufig Druckwechselverfahren (Pressure Swing Adsorption, PSA oder Vacuum Pressure Swing Adsorption, VPSA) genutzt. Dabei erfolgt die Desorption durch Erniedrigung des Adsorptivpartialdrucks, indem der Gesamtdruck abgesenkt wird. Während TSA-Verfahren Umschaltzeiten von Stunden aufweisen (Desorption und Kühlung), liegen diese bei der PSA im Minutenbereich [173,217]. Die dritte Methode, die Verdrängung der adsorbierten Komponente mit einer anderen (Composition Swing Adsorption, CSA), ist für die Trocknungstechnik unbedeutend.

Eine Übersicht der charakteristischen Eigenschaften der in der adsorptiven Gastrocknung gebräuchlichen Adsorbenzien ist in Tabelle 2.5 gegeben.

Tabelle 2.5: Charakteristische Eigenschaften typischer Adsorbenzien für die Gastrocknung im Festbett [176,216,218].

Adsorbent	Kieselgel	Aluminiumoxid	Zeolithe (3 bis 5 Å)
Hauptbestandteil	$\text{SiO}_2$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3$
Feststoffdichte in $\text{kg m}^{-3}$	$\sim 2200$	2900 – 3100	2100 – 2600
spez. Oberfläche in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	250 – 900	200 – 350	350 – 1000
Porosität	0,45 – 0,65	0,6 – 0,77	0,5 – 0,6
mittlerer Porendurchmesser in nm	2 – 24	1,8 – 3,0 (Mikro) 200 – 600 (Makro)	0,3 – 0,5

Die Auswahl eines geeigneten Trocknungsmittels stellt hauptsächlich ein ökonomisches Unterfangen dar. Dabei ist Aluminiumoxid oft die günstigste Wahl [205,219], es kann jedoch bei erhöhten Temperaturen und hohen Wassergehalten rehydrieren [20]. Zeolithe finden in Prozessen Anwendung, bei denen extrem geringe Taupunkte ( $TP < -70 \text{ °C}$ ) angestrebt werden, und zeigen besonders für niedrige Wasserdampfgehalte (ppm-Bereich) hohe Kapazitäten. Nachteilig sind ihre hohen Kosten und die hohen erforderlichen Regenerationstemperaturen ( $> 350 \text{ °C}$  [217]). Zudem kommt es für hohe adsorbierte Wasserbeladungen beim Einsatz des Temperaturwechselverfahrens zu einer Deaktivierung der Zeolithe. Die hydrothermale Belastung, d.h. die große Menge an freiwerdender Feuchtigkeit in Kombination mit der hohen Temperatur während der Desorption, führt zu einem langsamen und irreversiblen Zusammenbruch der Kristallstruktur. Dieser Effekt zeigt sich vor allem für Zeolithe vom Typ X, aber auch für Typ A kann es zu einem partiellen Verschluss der Poren kommen, wodurch der intrapartikuläre Stofftransport verlangsamt wird [220].

Kieselgel zeigt besonders für niedrige Temperaturen eine hohe Wasserkapazität sowie die geringsten erforderlichen Regenerationstemperaturen von ca. 120 bis 150 °C [20,217]. Zudem besitzt es nur geringe Anteile an Aluminium-Verunreinigungen (< 0,1 Gew.-%), wodurch es nur eine niedrige katalytische Aktivität, z.B. für enthaltene Schwefelverbindungen, aufweist [20]. Kieselgel besitzt den Nachteil, dass es im direkten Kontakt mit flüssigem Wasser aufgrund der schlagartig frei werdenden Adsorptionswärme zersplittern kann [20].

### 2.4.2 Prozessdynamik von Adsorptionsprozessen

Die Adsorption im Festbett ist ein zeit- und ortsabhängiger Prozess, da sowohl die Konzentration an Adsorptiv als auch die Beladung des Adsorbens von der lokalen Position im Festbett und von der Laufzeit abhängen. Eine graphische Darstellung des Konzentrations- und Beladungsprofils während eines Adsorptionsprozesses ist in Abbildung 2.10 gegeben.

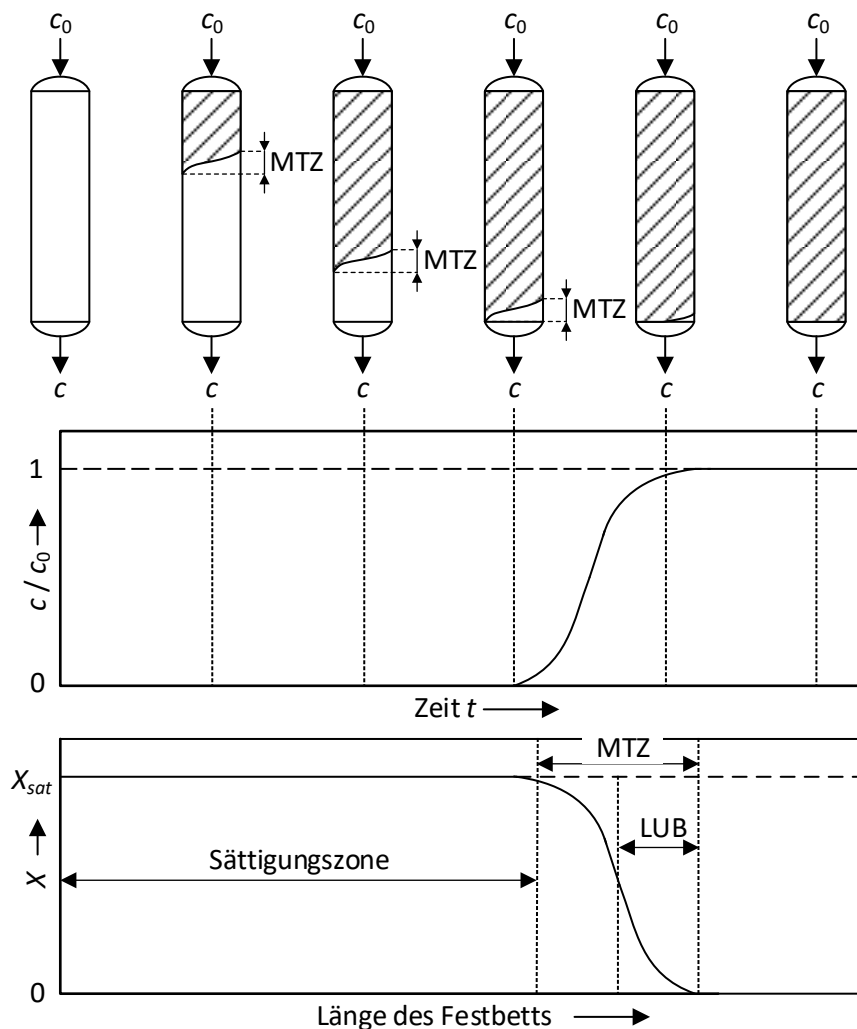


Abbildung 2.10: Durchbruchkurven und Beladungsprofil in Festbett-Adsorbentien. Im Beladungsprofil ist der Sättigungsbereich, die Massentransferzone (MTZ) und die Länge des ungenutzten Bettes (LUB) gekennzeichnet.

Zu Beginn ist das Festbett vollkommen unbeladen und das eintretende Adsorptiv kommt mit den ersten Lagen des Adsorbens in Kontakt. Mit dem Start des Beladungsvorgangs nimmt jedes Adsorbenspartikel solange Adsorptiv aus der vorbeiströmenden Phase auf, bis seine Beladung gemäß der Isotherme im Gleichgewicht mit der Eingangskonzentration  $c_0$  steht. Der Übergang vom anfänglichen Beladungszustand  $X = 0$  zum Sättigungszustand  $X = X_{sat}$  bildet in Abhängigkeit der relevanten Stofftransportprozesse ein Beladungsprofil und somit auch ein Konzentrationsprofil aus. Der von diesen Profilen eingenommene Teil des Festbettes wird als Höhe der Stofftransportzone oder auch als Massentransferzone (**mass transfer zone**, MTZ) bezeichnet. Sind die Partikel am Eingang vollständig gesättigt, wird kein Adsorptiv mehr aufgenommen und die Adsorptivkonzentration in dieser Zone (Sättigungszone) entspricht der Eingangskonzentration  $c_0$ . Das führt dazu, dass mit zunehmender Laufzeit die Massentransferzone durch das Festbett wandert. Bei konstanten Prozessparametern ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Adsorptionsfront eine charakteristische Größe des Adsorptionsprozesses. Sobald die MTZ das Ende des Festbettes erreicht, befindet sich Adsorptiv im aufbereiteten Gasstrom, was als Durchbruch bezeichnet wird. Die Länge vom ersten Durchbruch bis zum Schwerpunkt der Konzentrationsfront, der die Lage der Front angibt, wenn keine Transportwiderstände auftreten würden (Konzentrationsprung), gibt die Länge des ungenutzten Bettes an (**length of unused bed**, LUB). Bei symmetrischen Konzentrationsprofilen ist dieser Abstand gleich der halben Höhe der Massentransferzone. Beide Größen lassen sich direkt aus der Durchbruchskurve (DBK) ableiten, die das Charakteristikum zur verfahrenstechnischen Auslegung von Adsorptionskolonnen darstellt. Die Durchbruchskurve ist die zeitliche Änderung der Adsorptivkonzentration am Austritt des Festbettes und entspricht dem Spiegelbild des Beladungsprofils. Wie in Abbildung 2.10 gezeigt, wird die Durchbruchskurve häufig dimensionslos aufgetragen.

Die Höhe der Massentransferzone (**height of transfer zone**, HTZ) ist bestimmt durch die Stoffaustauschrate, die wiederum von der Isotherme (Triebkraft, Gleichgewicht) und dem Stofftransport in das Partikel abhängt (Kinetik). Aus diesem Grund bestehen Modelle zur Beschreibung und Berechnung von Durchbruchskurven aus einer Verknüpfung mathematischer Beziehungen für die Massenbilanz der Adsorptionskolonne, dem Gleichgewicht und den Transportmechanismen. Der bisher geschilderte Idealfall ist in realen Adsorbentien in der Regel nicht anzutreffen. Die beschriebenen Profile stellen sich erst nach einer gewissen Anlaufzeit und -strecke ein. Zudem kann sich das Profil während der Sorption erheblich verändern, da bei nicht-linearen Adsorptionsisothermen aufsteilende und abflachende Effekte auftreten können. Diese Effekte sind eine Eigenheit von adsorptiven Prozessen im Festbett und sollen daher kurz erläutert werden.

Mit der Annahme eines unmittelbaren lokalen Gleichgewichts und der Vernachlässigung sämtlicher Stofftransportwiderstände folgt für die Geschwindigkeit der Adsorptionsfront  $u_f$  [216]:

$$u_f = \frac{u_L / \varepsilon_B}{1 + \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \rho_{Ad} \frac{\partial X_i}{\partial c_{m,i}}} \quad (2.9)$$

Hierbei ist  $c_{m,i}$  die Eingangsmassenkonzentration (in  $\text{kg}_i \text{m}^{-3}$ ) der zu adsorbierenden Komponente  $i$  und  $X_i$  dessen Massenbeladung auf dem Adsorbens gemäß der Isotherme (in  $\text{kg}_i \text{kg}_{\text{Ad}}^{-1}$ );  $u_L$  und  $\rho_{\text{Ad}}$  sind die Leerrohrgeschwindigkeit und die Partikeldichte des Adsorbens. Die Gl. (2.9) gibt die Geschwindigkeit an, mit der sich eine Störung fortpflanzt. Wichtig ist dabei die reziproke Abhängigkeit von der Steigung der Isothermen. Das bedeutet, dass sowohl die Änderung der Beladung als auch die Krümmung der Isotherme einen Einfluss auf die Geschwindigkeit bzw. die Störungfortpflanzung haben. Wird die Isotherme steiler (konkav) sinkt die Wanderungsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration. Infolgedessen ist  $u_f$  bei höheren Konzentrationen kleiner und es kommt zu einer Abflachung der Durchbruchskurve. Im umgekehrten Fall der abnehmenden Isothermensteigung (konvex) steigt die Wanderungsgeschwindigkeit bei hohen Konzentrationen im Vergleich zu den niedrigen an und die Durchbruchskurve steilt sich daher auf. Manche Isothermen weisen sowohl konvexe als auch konkave Bereiche auf, wie es zum Beispiel bei der Wasserdampfisotherme auf Kieselgel der Fall ist [221]. Sind die oben getroffenen Annahmen erfüllt, dann stellt die Durchbruchskurve eine Überlagerung der beiden Effekte dar. Zur Veranschaulichung sind die genannten Fälle in Abbildung 2.11 graphisch dargestellt.

Unter diesen Gesichtspunkten gilt die Sorptionsisotherme als primärer Einflussfaktor für die Prozessdynamik einer Adsorption und steht bei der Auswahl eines geeigneten Adsorbens an erster Stelle [222,223]. An zweiter Stelle steht der Stofftransport, d.h. die Kinetik zur Beladung der Adsorbenspartikel. Durch die hohe Komplexität sind Berechnungsergebnisse für adsorptive Prozesse weniger verlässlich als es bei der Absorption und Destillation der Fall ist, sodass in der Adsorptionstechnik experimentelle Versuche eine fundamentale Rolle spielen [224].

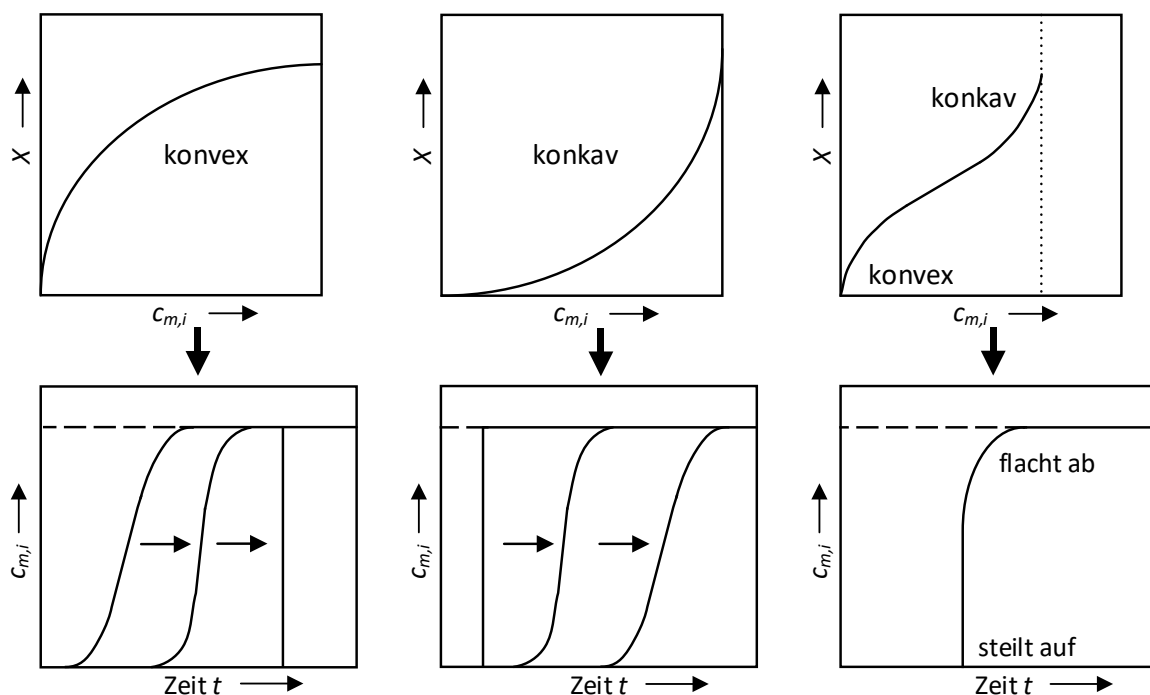


Abbildung 2.11: Einfluss der Krümmung nicht-linearer Sorptionsisothermen auf die Form der Durchbruchskurve im Festbett.



### 3 Zielsetzung und Umfang der Untersuchungen

Es ist hinlänglich bekannt, dass einige hygroskopische ionische Flüssigkeiten (ILs) vielversprechende Eigenschaften für einen Einsatz in der Gastrocknung aufweisen. In Voruntersuchungen im Rahmen der Dissertation von M. Krannich (Universität Bayreuth, 2016) stellte sich besonders die ionische Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] als vorteilhaft heraus [14]. Gegenwärtig geraten verstärkt geträgerte Systeme von ILs auf porösen Trägermaterialien für die Stofftrennung in den Blickpunkt, da es durch die Immobilisierung der IL in nanoskaligen Schichtdicken unter anderem zu einem verbesserten Stoffübergang und einer effektiveren Ausnutzung der meist teuren IL kommt. Auch zeigen die Materialien makroskopisch das Verhalten eines Feststoffes und können in Festbettkolonnen eingesetzt werden. Geträgerte ionische Flüssigkeiten (SILPs) stellen dabei eine neue Art von Sorbentien dar, für die bisher nur eine sehr begrenzte Anzahl an Studien ihrer strukturellen und sorptiven Eigenschaften vorliegen. Hinsichtlich ihres Verhaltens im durchströmten Festbett zur sorptiven Stofftrennung liegen nahezu keine Erfahrungen vor. Mit der Dissertation von F. Heym (Universität Bayreuth, 2013) konnte zuvor bereits gezeigt werden, dass [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel eine ausreichende thermische Stabilität für industrielle Anwendungen besitzt [12].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Stoffsystem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] immobilisiert auf Kieselgel für die sorptive Gastrocknung so zu charakterisieren, dass auf Basis struktureller, thermodynamischer und kinetischer Erkenntnisse eine Beschreibung des Sorptionsverhaltens von Wasserdampf, insbesondere im Festbettverfahren, bereitgestellt wird. Anhand der Ergebnisse sollte dann ein Modell erarbeitet werden, um eine Gastrocknungskolonie im industriellen Maßstab zu simulieren.

Der Umfang und die Ziele der Untersuchungen bestehen im Wesentlichen aus vier Teilen:

- Im ersten Teil sollten die physikalischen und strukturellen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien (Kieselgel und [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]) und der hergestellten Proben an geträgerter ionischer Flüssigkeit bestimmt werden, um intrapartikuläre Vorgänge während der Wasserdampfsorption beschreiben zu können. Zu diesem Zweck sollten drei mesoporöse Kieselgele mit (nahezu) gleicher Oberflächenbeschaffenheit aber unterschiedlichen Porenstrukturen mit einer Variation an Massenbeladungen der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] ( $\text{kg}_{\text{IL}} \text{kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) beschichtet werden, um den Einfluss verschiedener räumlicher Verteilungen der IL (bzw. verschiedener IL-Schichtdicken) in den Porensystemen zu untersuchen. Ausgehend von den gemessenen Reinstoffdaten der (unbeschichteten) Kieselgele und von reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] sollte die Bestimmung bzw. die Vorhersage der strukturellen Charakteristika der SILP-Materialien geprüft werden.
- Der zweite Teil beschäftigt sich mit den Wasserdampfsorptionsisothermen, d.h. der Thermodynamik der Sorption von Wasserdampf auf bzw. in den Reinstoffen (Kieselgel und [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]) sowie für die bereits im ersten Teil eingesetzten geträgerten Systeme. Es sollte analysiert werden, in welcher Weise und in welchem Umfang die einzelnen

Komponenten die Wasserdampfsorption beeinflussen. Zudem sollte für die (reinen) Ausgangsmaterialien und einer geträgerten Probe der Einfluss der Temperatur untersucht werden. Analog zur strukturellen Charakterisierung im ersten Teil sollte auch hier die Bestimmung bzw. die Vorhersage der Wasserdampfsorptionsisothermen der SILP-Materialien aus den sorptiven Eigenschaften ihrer (reinen) Bestandteile untersucht werden. Mit den Sorptionsisothermen sollte dann eine vorteilhafte Kombination aus imprägnierter IL-Menge und Trägermaterial für den Einsatz zur Gastrocknung bestimmt werden.

- Im dritten Teil sollte auf Basis der in den ersten beiden Teilen gewonnenen Ergebnisse ein Modell für die Beschreibung der Wasserdampfsorption im Festbett für die auf Kieselgel geträgerte ionische Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] erarbeitet werden. Mit diesem sollten dann die verfahrenstechnischen Messungen abgebildet werden.

Zunächst sollte eine Untersuchung der Wasserdampfsorption für ein einzelnes (Kieselgel-)Partikel im reinen (unbeschichteten) Zustand und im mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] beschichteten Zustand durchgeführt werden. Dabei sollte auch die Gültigkeit des für den Sorptionsterm gewählten Modells validiert werden.

In den verfahrenstechnischen Untersuchungen sollten die Durchbruchkurven zur Bestimmung der kinetischen Einflüsse auf die Wasserdampfsorption experimentell bestimmt werden. Für ausgewählte Versuchsparameter sollten sowohl die reinen Trägermaterialien als Referenz als auch die hergestellten geträgerten Systeme aus [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] auf den drei (verschiedenen) Kieselgelen vermessen werden. Für eine bis hierhin vielversprechende Kombination aus IL-Beladung und Trägermaterial sollte anschließend eine Variation der Betriebsparameter Gesamtdruck, Bettlänge, Leerrohrgeschwindigkeit (bzw. Volumenstrom), Eingangswasserdampfgehalt und Temperatur durchgeführt werden. Die Durchbruchkurven sollten dabei (nach Möglichkeit) mit dem Festbettmodell abgebildet werden. Durch Abgleich und Anpassung des numerischen Modells mit den Messdaten sollte ein Einblick in die Sorptionskinetik von Wasserdampf für die SILP-Materialien der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel in einem weiten Bereich an Betriebsparametern erhalten werden. Zusätzlich sollte eine Analyse der Regenerierfähigkeit durch Temperaturerhöhung und der Sorptionskinetik eines „optimalen“ Betriebspunktes der ausgewählten IL/Träger-Kombination erfolgen. Auch mögliche Grenzen der Festbettmodellierung sollten evaluiert werden.

- Abschließend sollte im vierten Teil mit den erzielten Ergebnissen eine Festbettkolonne zur Gastrocknung im technischen Maßstab sowohl mit reinem Kieselgel als Trocknungsmittel als auch mit dem vorteilhaften geträgerten System simuliert werden, um eine Aussage über die Eignung und den möglichen Mehrwert des Einsatzes von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel treffen zu können.

## 4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

*Dieses Kapitel befasst sich zunächst mit den verwendeten Materialien, ihrer Vorbehandlung und der Herstellung der geträgerten ionischen Flüssigkeit bzw. der SILP-Materialien (Kap. 4.1). Danach werden die eingesetzten Mess- und Analysegeräte, die dabei verwendeten Methoden sowie die Auswertung der Messergebnisse beschrieben (Kap. 4.2 bis 4.5). Des Weiteren werden die für die diskontinuierlichen Gastrocknungsversuche im Festbett verwendeten Anlagen und Apparaturen bezüglich ihrer Funktionsweise sowie der Datenauswertung erläutert (Kap. 4.6).*

### 4.1 Materialien, Vorbehandlung und Herstellung der SILP-Systeme

Die verwendete ionische Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] (BASF-Qualität, Reinheit > 95 Gew.-%, Halogengehalt < 2 Gew.-%) wurde von der Firma Merck (ehemals Sigma-Aldrich) kommerziell erworben. Die Reinheitsangaben des Herstellers wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Messungen überprüft. Die IL wurde im Rotationsverdampfer Hei-VAP Value der Firma Heidolph in Kombination mit dem Chemie-Pumpstand PC 520 NT und einer Drehschieber-Vakuumpumpe RD-4 (beide Fa. VACUUBRAND) im Hochvakuum (HV, < 10<sup>-3</sup> hPa) bei 100 °C über 24 h konditioniert, um das in der IL befindliche Wasser und Eduktrückstände aus der Synthese weitestgehend zu entfernen. Bei längerer Lagerung wurde die Konditionierung wiederholt, um aus der Umgebungsluft aufgenommene Feuchtigkeit wieder aus der IL abzutrennen. Vor jeder Verwendung wurde der Wassergehalt von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt (Kap. 4.2); dieser lag stets unter 0,05 Gew.-%. Die verwendeten mesoporösen Kieselgele mit mittleren Porendurchmessern von 6 nm, 9 nm und 15 nm wurden ebenfalls von Merck bezogen. Dabei handelt es sich um hochreine Kieselgele (high purity grade, Reinheit ≥ 99 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt ≈ 400 ppm) mit einer mittleren Partikelgröße von 0,2 bis 0,5 mm. Die Kieselgele wurden mit einer Vibrationssiebmaschine gesiebt, um eine einheitlichere Partikelgrößenverteilung zu erhalten. In einer Bachelorarbeit am *Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik* konnte gezeigt werden, dass die Minimierung der Schwankungsbreite der Partikelgröße eine gleichmäßigere Schüttung und somit eine bessere Reproduzierbarkeit der Messungen im Festbett zur Folge hat [225]. Die Mengen der erhaltenen Siebfractionen sind beispielhaft für Kieselgel 90 im Anhang A.1 (Abbildung A1.1) dargestellt. Zum weiteren Einsatz wurde die Siebfraction zwischen 0,3 und 0,4 mm herangezogen. Diese stellt zum einen die mengenmäßig größte Fraction dar, zum anderen erfüllt sie im Hinblick auf die späteren Kolonnendurchmesser  $d_K$  (4 mm und 10 mm) das empfohlene Kriterium zur Vermeidung von Randgängigkeit und damit von ausgeprägten Bypass-Strömungen. Dieses Kriterium besagt, dass das Verhältnis von Festbettdurchmesser  $d_K$  zu Partikeldurchmesser  $d_{Par}$  einen Wert größer 10 besitzen soll ( $d_K/d_{Par} \geq 10$ ) [148,185,206]. Die Empfehlung, dass für eine gute Durchmischung (zwischen Wandbereich und Mitte) die axiale Länge des Festbetts mindestens dem 100-fachen des Partikeldurchmessers ( $L_B/d_{Par} \geq 100$ ) entsprechen soll [217,226], wird in dieser Arbeit zu jeder Zeit eingehalten. Weiterhin sind für diesen Partikelgrößenbereich ( $d_{Par} > 50 \mu\text{m}$ ) interpartikuläre

Haftkräfte zu vernachlässigen und es kann von einer regellosen Schüttung mit gleichmäßiger Porosität im Festbett ausgegangen werden [227].

Die SILP-Materialien wurden nach der von Fehrmann beschriebenen Nassimprägnierungsmethode hergestellt [33]. Vor der Beschichtung wurde das jeweilige Kieselgel über 16 h bei 110 °C im Trocknungsofen ausgeheizt und der Wassergehalt von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geprüft. Anschließend wurden die Trockenmassen des Kieselgels und der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] im angestrebten Beladungsverhältnis (gemäß Gl. (2.2)) dosiert. Mit Ethanol stabilisiertes Dichlormethan (DCM, VWR Chemicals) diente als Lösungsmittel für die IL. (Hinweis: Es ist dabei auf eine ausreichende Bedeckung des Trägermaterials mit dem Lösungsmittel zu achten.) Das heterogene Stoffgemisch wurde dann für eine Stunde bei Raumtemperatur durch die Drehbewegung im Rotationsverdampfer verrührt. Danach wurde bei 35 °C und 750 hPa das Dichlormethan über eine Zeitdauer von ca. 2 h abgezogen. Zur Entfernung von Lösemittelresten in den Poren wurde der Druck stufenweise auf 20 hPa vermindert und anschließend die Probe für 16 h unter Hochvakuum (HV) konditioniert. Dabei wurde für die letzte Stunde die Temperatur auf 100 °C erhöht. Nach dieser Prozedur zeigten alle hergestellten Proben das Erscheinungsbild eines trockenen und pulverförmigen Feststoffs.

Für Untersuchungen an einem einzelnen Partikel wurde von der Firma Giebel FilTec GmbH ein weitporiges Kieselgel (Reinheit ≈ 99,8 %) aus sphärischen Partikeln mit 1 bis 3 mm Durchmesser kommerziell erworben. Der mittlere Porendurchmesser beträgt (gemäß Herstellerangaben) 4 bis 6 nm. Aus dem Kieselgel wurde ein möglichst kugelförmiges Partikel mit einem Durchmesser von 3 mm ausgewählt. Nach den Messungen des reinen (unbeschichteten) Partikels wurde dieses einer Nassimprägnierung mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] unterzogen. Zu diesem Zweck wurden das Partikel und ein (dosierter) Tropfen an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit Ethanol stabilisiertem DCM in Lösung gegeben. Anschließend wurde das DCM bei 35 °C im Trocknungsofen verdampft und das Partikel im Anschluss für 16 h im Vakuum (< 0,1 hPa) bei 100 °C konditioniert. Nach der Beschichtung zeigte sich das zuvor glasige Partikel als gelblich-weißer Feststoff.

## 4.2 Analytische Methoden

### NMR-Spektroskopie – <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR

Die vom Hersteller angegebenen Reinheitsangaben der ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Messungen mit einem Bruker Avance DRX 500 (Zentrale Analytik, Universität Bayreuth) geprüft.

### Bestimmung des Wassergehalts – Karl-Fischer-Titration

Der Wassergehalt der ionischen Flüssigkeit wurde durch die coulometrische Karl-Fischer-Titration ermittelt. Hierzu wurde das Modell 831 KF mit Diaphragma-Generatorelektrode der Firma Metrohm verwendet. Als Reagenzien wurden Hydranal®Coulomat AG und Hydranal®Coulomat CG von Sigma-Aldrich eingesetzt. Für jede Bestimmung wurden jeweils drei Messungen durchgeführt, um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Weitere Angaben zu den Regelparametern der Software Tiamo™ (Version 1.2.1) des KF-Messmoduls sind im Anhang A.1 (Tabelle A1.1) gegeben.

Dichtebestimmung – Pyknometer

Die Dichte der ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und ihrer binären Mischungen mit Wasser wurde in einem BLAUBRAND® Pyknometer mit einem definierten Volumen gemäß DIN ISO 3507 bestimmt. Zunächst wurde die trockene ionische Flüssigkeit und deionisiertes Wasser vermessen. Nachfolgend wurde die IL gezielt mit dem deionisierten Wasser versetzt, um schrittweise den gewünschten Bereich molarer Wassergehalte abzudecken. Die Dichte wurde für jeden eingestellten Wassergehalt für Temperaturen von 25 °C bis 85 °C in 10 °C Schritten und für 90 °C bestimmt. Zur Temperierung wurde ein Wasser- oder Ölbad verwendet, dessen Temperatur über ein kalibriertes Thermoelement (Typ K) überwacht wurde. Der Wassergehalt wurde jeweils mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt.

Vibrationssiebmaschine

Eine Analysesiebmaschine AS 200 digit der Firma Retsch wurde zur Siebung der amorphen Kieselgele eingesetzt. Die Proben wurden über eine Dauer von einer Stunde mit Maschenweiten von 0,125 bis 0,5 mm gesiebt.

Stereomikroskop

Anhand eines Auflichtstereomikroskops der Fa. Olympus (Modell SZX12) wurden die Partikelformen der reinen (unbeschichteten) Kieselgele betrachtet (*Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik*, Universität Bayreuth). Die Proben wurden davor für 16 h bei 110 °C im Trocknungssofen ausgeheizt.

Analyse des Schwefel- und Stickstoffgehalts (Elementaranalyse)

Die elementare Zusammensetzung (N, S) der reinen Kieselgele und der SILP-Proben wurde mit einem Elementaranalysator EA 3000 (Fa. HEKAtech) bestimmt. Im Zuge einer Geräteerneuerung wurde die reine IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit dem Mikro-Elementaranalysator UNICUBE® (Fa. elemental) vermessen. Die Proben wurden zuvor bei 100 °C für 16 h unter Vakuum (< 0,1 hPa) getrocknet. Jeder präsentierte Messpunkt entspricht dem Mittelwert aus drei reproduzierbaren Messungen.

Stickstoffphysisorption

Die poröse Struktur der reinen Kieselgele sowie der SILP-Materialien wurde mit dem volumetrischen Sorptionsanalysator Autosorb IQ (Modell 6, Fa. Quantachrome) untersucht. Mit der Messung von Stickstoffphysisorptionsisothermen bei -196 °C (77 K) kann eine Oberflächen- und Porenanalyse gemäß DIN ISO 9277 und DIN 66134 durchgeführt werden. Die spezifischen Oberflächen  $a_{BET}$  (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) der Proben wurden mit der Brunauer-Emmett-Teller (BET-)Methode bestimmt [228,229]. Die Auswertung erfolgte dabei im Relativdruckbereich ( $p/p^0$ ) zwischen 0,05 und 0,30. Das Analyseverfahren nach Barrett-Joyner-Halenda (BJH) diente zur Bestimmung der spezifischen Porenvolumina  $v_{Pore,\theta}$  (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) und der Porengrößenverteilungen [230]. Hierzu wurden nach DIN 66314 die Relativdrücke ( $p/p^0$ ) des Desorptionsastes von 0,3 bis 0,99 zur Auswertung herangezogen. Der mittlere Porendurchmesser wurde mit der Annahme zylindrischer Poren ermittelt  $d_{Pore,\theta} = 4 v_{Pore,\theta} / a_{BET}$ .

Die Proben wurden vor jeder Messung für 16 h bei 100 °C im Vakuum (< 0,1 hPa) getrocknet.

### 4.3 Bestimmung der Dichte und der Partikelporosität

Vor jeder Stickstoffphysisorptionsmessung wird als standardisierter Teilschritt das für die Gas- bzw. Dampfmoleküle zugängliche Hohlraumvolumen, auch als Totvolumen bezeichnet, erfasst. Im Autosorb IQ wird dieses Volumen vor jeder Sorptionsmessung mit dem Inertgas Helium bestimmt. Dieser Vorgang konnte im Sinne eines Gaspyknometers nutzbar gemacht werden. Zu diesem Zweck wurde eine doppelwandige zylindrische Messzelle maßgefertigt (Glasbläserei, Universität Bayreuth), deren Füllvolumen ( $35 \text{ cm}^3$ ) anschließend über die He-Messung (bei  $25^\circ\text{C}$ ) kalibriert wurde. Mit einem Kältethermostat der Firma Lauda (Modell: ECO RE 420) konnten die Messzelle und die enthaltene Probe über den Außenmantel präzise temperiert werden ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ). Als Kühl- bzw. Heizmedium wurde eine Mischung aus 50 % VE-Wasser und 50 % Ethylenglykol verwendet. Die Proben wurden an der integrierten Ausheizstation des Autosorb IQ für 16 h bei  $100^\circ\text{C}$  im Ultrahochvakuum (UHV,  $\approx 10^{-9} \text{ hPa}$ ) konditioniert. Unmittelbar vor der Messung wurde die Trockenmasse eingewogen, die Probe in der Messzelle platziert und für mindestens eine Stunde im UHV temperiert, um die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zu gewährleisten. Mit dem Start des Messvorgangs bestimmt das Gerät das für Helium zugängliche Volumen, d.h. das Probenvolumen entspricht der Differenz zwischen dem kalibrierten Leervolumen der Messzelle und dem gemessenen Heliumvolumen. Zusammen mit der Trockenmasse kann die wahre Dichte und das spezifische Volumen der Proben errechnet werden. Eine Validierung des Verfahrens wurde über die Bestimmung der Dichte von reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei  $25^\circ\text{C}$  durchgeführt und zeigte exzellente Ergebnisse. Für Messungen, bei denen sich die Temperatur der Probe von den  $25^\circ\text{C}$  der Gasdosiereinheit des Autosorb IQ unterscheidet, war die Aufnahme einer Kalibrierkurve notwendig. Diese wurde für den Temperaturbereich von  $5$  bis  $90^\circ\text{C}$  durchgeführt und erlaubte die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Dichte bzw. des zugänglichen Volumens von SILP-Materialien. (Hinweis: In diesem Temperaturbereich kann eine Verdampfung der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] im UHV nachweislich ausgeschlossen werden). Als temperaturunabhängiger Standard wurden dazu die vorher vermessenen unbeschichteten Kieselgele herangezogen. Für die Messungen bei  $90^\circ\text{C}$  wurde der Kältethermostat durch einen Wärmethermostaten der Firma Haake (Modell: DC 30) ersetzt, welcher mit Silikonöl (Carl Roth, Typ M100) betrieben wurde. Das erläuterte Vorgehen ermöglicht es, die wahre Dichte der Proben unter sehr trockenen Messbedingungen und als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Für die Proben der geträgerten ionischen Flüssigkeit kann dann über eine Massen- und Volumenbilanz unter Einbeziehung des Porenvolumens des reinen Trägers (aus der N<sub>2</sub>-Physisorption) sowie der IL-Massenbeladung  $\theta$  das für Helium (noch) zugängliche spezifische Porenvolumen bestimmt werden. Die erhaltenen zugänglichen Volumina sind auch für die Sorption von Wasserdampf repräsentativ, da Helium- und Wassermoleküle vergleichbare kritische Durchmesser besitzen ( $0,20 \text{ nm}$  für He und  $0,26 \text{ nm}$  für H<sub>2</sub>O) [173,218]. Die Partikelporosität  $\varepsilon_{P,\theta}$  einer geträgerten ionischen Flüssigkeit mit der IL-Beladung  $\theta$  ist definiert als das Verhältnis des (noch) zugänglichen Porenvolumens  $v_{\text{Pore},\text{zu}}$  zum gesamten Partikelvolumen  $v_{\text{Par}}$ , bestehend aus dem spezifischen Porenvolumen des reinen Kieselgelträgers und dessen spezifischen Feststoffvolumen. Die Partikelporosität der Proben lässt

sich dann nach Gl. (2.4) berechnen (Kap. 2.2.1). Dazu ist  $v_{\text{Träger}}$  das spezifische Volumen des Kieselgelträgers  $v_{KG}$  und  $v_{\text{Pore},0}$  das in den  $N_2$ -Physisorptionsmessungen ermittelte Porenvolumen des unbeschichteten Trägermaterials. Zur Berechnung der Partikelporosität der reinen Kieselgele gilt:  $v_{\text{Pore},zu} = v_{\text{Pore},0}$ .

## 4.4 Messung der Sorptionsisothermen von Wasserdampf

Die Sorptionsisothermen von Wasserdampf mit den reinen (unbeschichteten) Kieselgelen, der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und den geträgerten Systemen wurden mit dem Dampfsorption-Modus des statisch-volumetrischen Sorptionsanalysators Autosorb IQ gemessen. Das Exemplar am *Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik* besitzt einen (vom Hersteller) modifizierten Aufbau mit einer externen Drehschiebervakuumpumpe (Fa. Edwards, Modell: RV3) und einer textilen Heizmanschette (Fa. Horst) zur Beheizung des Messzellenschaftes. Mit diesem modifizierten Aufbau können Wasserdampfsorptionsisothermen bis zu Partialdrücken von etwa 50 hPa und einer Temperatur bis 90 °C gemessen werden. Als Dampfquelle wurde deionisiertes Wasser verwendet. Die Proben wurden vor jeder Messung bei 100 °C für 16 h im Vakuum (< 0,1 hPa) ausgeheizt. Während der Messungen wurde der Teil der Messzelle unterhalb des Schaftes, in dem sich die Probe befand, zur Temperierung in ein VE-Wasser- oder Ölbad getaucht. Für Probentemperaturen bis 50 °C wurde ein Wasserbad verwendet, dessen Temperatur mit einem Kältethermostaten (Fa. Lauda, Modell: ECO RE 420) reguliert wurde. Für Temperaturen über 50 °C wurde ein Ölbad verwendet (Carl Roth, Typ M100); dessen Temperatur wurde in analoger Weise mit einem Wärmermostaten (Fa. Haake, Modell: DC 30) reguliert. Die Badtemperatur an der Messzelle wurde mit einem Thermoelement (Typ K) und einem 4-Kanal-Datenlogger (Fa. TC Direkt) mit Windows Software für die gesamte Versuchsdauer aufgezeichnet. Die Temperaturstabilität lag sowohl für das Wasser- als auch das Ölbad zu jeder Zeit bei  $\pm 0,5$  °C.

Das Messprinzip von Apparaten zur statisch-volumetrischen Sorptionsanalyse ist wie folgt: Zu Beginn der Sorptionsmessung wird die mit der Probe gefüllte Messzelle evakuiert und anschließend das für den Dampf zugängliche Volumen mit Helium bestimmt. Hiernach wird die Messzelle zur Entfernung des Heliums erneut evakuiert und auf Messtemperatur gebracht. Ein exakt kalibriertes und temperiertes Dosiervolumen (Manifold) wird mit dem gewünschten Partialdruck  $p_{H_2O}$  des Sorptivs, in unserem Fall Wasserdampf, beaufschlagt. Nachfolgend wird das Ventil zur evakuierten Messzelle geöffnet, dabei wird das Sorptiv entspannt und teilweise von der Probe sorbiert. Nach einer gewissen Zeit stellt sich ein Gleichgewichtsdruck an Wasserdampf ein; über die Differenz mit dem anfänglichen Druck im Dosiervolumen kann die von der Messzelle aufgenommene Wassermenge über das ideale Gasgesetz bestimmt werden. Die von der Probe aufgenommene Menge entspricht der Differenz aus der (zudosierten) Gesamtmenge an Wasser in der Messzelle abzüglich der Menge in dem durch die Helium-Messung bestimmten Hohlraumvolumen, in dem das Wasser als Dampfphase vorliegt. Die beschriebenen Vorgänge werden solange wiederholt, bis sich die Probe im Gleichgewicht mit dem angegebenen Partialdruck  $p_{H_2O}$  befindet, d.h. bis nach der Ventilöffnung kein Druckabfall mehr auftritt. Die primären Ausgabegrößen des Analysegerätes

sind der Relativdruck von Wasserdampf und das aufgenommene Volumen an Wasserdampf (in  $\text{cm}^3 \text{ g}_{\text{Probe}}^{-1}$ , bei 1013 hPa und 273,15 K). Der Relativdruck wurde mit der Korrelation des Dampfdruckes für Wasser nach IAPWS 1995 [231] (International Association for the Properties of Water and Steam) in den Wasserdampfpartialdruck  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  und das aufgenommene Dampfvolumen mit dem idealen Gasgesetz in die Massenbeladung  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  ( $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{Probe}}^{-1}$ ) überführt.

Die Untersuchungsbedingungen wurden im Hinblick auf die Trocknung von Gasströmen wie z.B. Erdgas gewählt, d.h. Wasserdampfpartialdrücke bis 35 hPa im angestrebten Temperaturbereich bis 90 °C. Jede Probe wurde mindestens für 25 °C und 35 °C sowie bis zu einem Relativdruck bzw. einer relativen Feuchte  $RF$  von 0,6 vermessen, da dies den realistischen Arbeitsbereich der Gas-trocknung umreißt. Die Messungen über den gesamten Bereich an relativer Feuchte  $RF$  waren apparativ auf eine Temperatur von 25 °C ( $p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 31,7 \text{ hPa}$ ) begrenzt.

### 4.5 Gravimetrische Sorptionsmessungen am Einzelpartikel

Zur (thermo-)gravimetrischen Analyse des Sorptionsverhaltens eines reinen (unbeschichteten) und mit  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  beschichteten Einzelpartikels wurde eine horizontale Thermowaage des Modells STA7300 von Hitachi High-Tech (ehemals Seiko Instruments) eingesetzt. Es handelt sich um eine Differentialwaage mit einer Massensensitivität von 0,2  $\mu\text{g}$ . Das Gerät ist zur Vermeidung von Vibrationen und äußeren Einflüssen mit 10 cm dicken Schaumstoffplatten unterlegt. Über den Probenarm ist die simultane Aufzeichnung der Probenmasse und Probentemperatur möglich. Das Thermoelement der Waage wurde mit Metallstandards der Firma NETSCH-Gerätebau GmbH und das Massensignal mit Wägestandards von Hitachi-High Tech kalibriert. Die Thermowaage besitzt eine Gasdosiereinheit für Stickstoff ( $\text{N}_2$ , Reinheit 99,999 %). Um die Anreicherung von Feuchtigkeit im Stickstoff zu verhindern, wurden vorwiegend Edelstahlverbindungen sowie eine Trocknungseinheit (Vorfilter und Varian Gas Clean Filter Moisture-CP 17971, Fa. Agilent) verbaut, wodurch ein Restfeuchtegehalt von unter 0,1 ppm<sub>v</sub> erzielt werden kann. In der Gaszuführungsleitung ist ein Bypass zu einem mit VE-Wasser befüllten Sättiger integriert, der mit einem Kältethermostat (Fa. Lauda, Modell: RE 210 Ecoline) temperiert wurde (Abbildung 4.1). Mit diesem Aufbau kann ein definierter  $\text{N}_2$ -Volumenstrom mit Wasserdampf gesättigt und über eine Zuführung am vorderen Ofenrohr dem trockenen Volumenstrom zugemischt werden, was die Umströmung der Probe mit einem definierten Wasserdampfgehalt ermöglicht. Zur Aufzeichnung des Wasserdampfgehaltes wurde während der Messungen ein HYT 271 Feuchtigkeitsensor (Fa. IST AG) im Ofenrohr platziert und über ein Visual Basic Programm ausgelesen. Die primären Messgrößen des Feuchte-sensors sind die relative Feuchte  $RF$  und die Sensortemperatur; aus diesen Größen wurde mit der Korrelation des Dampfdruckes für Wasser nach IAPWS 1995 [231] der Wasserdampfpartialdruck  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  bestimmt. Zur Fixierung der kugelförmigen Partikel auf dem Probenarm wurden diese mit einem konkaven Drahtnetz unterlegt; ein identisches Drahtnetz wurde auf den Referenzarm gesetzt. Es wurde darauf geachtet, dass eine vollständige Umströmung des Partikels sowie ein guter Kontakt zum Thermoelement vorlagen.



Vor den Messungen wurden die Partikel konditioniert, indem sie mit  $150 \text{ ml min}^{-1}$  an trockenem Stickstoff (bei Referenzbedingungen von  $20^\circ\text{C}$  und  $1013 \text{ hPa}$ ) umspült wurden, bis das Massensignal stabil war und mit der jeweiligen Trockenmasse des Partikels übereinstimmte. Die Sorptionsmessungen wurden bei isothermen Bedingungen, d.h. einer Temperatur von  $35^\circ\text{C}$  und einem feuchten Stickstoffvolumenstrom von  $150 \text{ ml min}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $1013 \text{ hPa}$ ) durchgeführt, was jeweils dem niedrigsten präzise regulierbaren Wert entspricht.

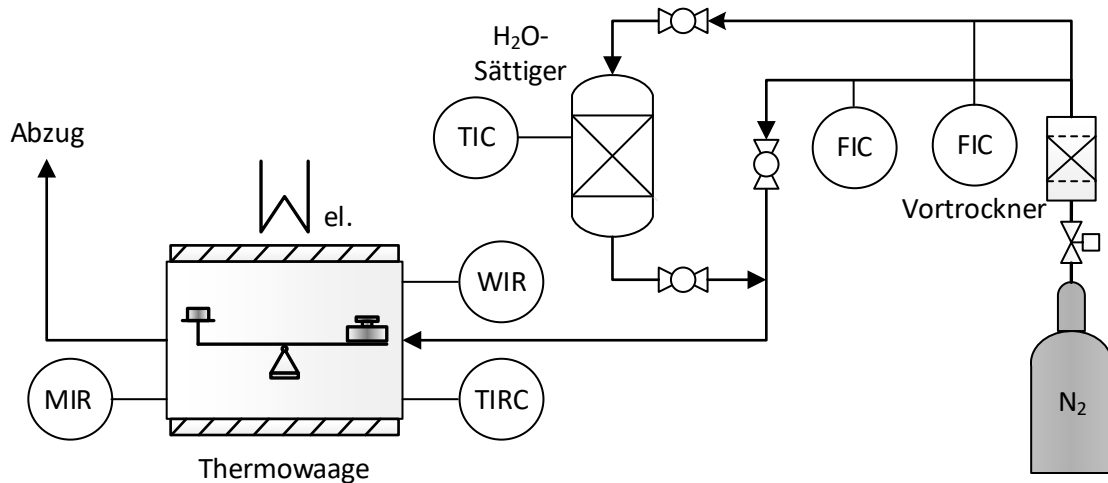


Abbildung 4.1: Verfahrensfließschema mit den Messstellen sowie den Steuer- und Regeleinrichtungen des Versuchsaufbaus mit der horizontalen Thermowaage. Dargestellt ist der Grundaufbau aus dem Vortrockner, der Zuführung für trockenes Stickstoffgas und dem Bypass mit dem temperierbaren Sättiger für den gesättigten N<sub>2</sub>-Gasstrom. FIC: Flow Indicator Control, WIR: Weight Indicator Recorder, TIRC: Temperature Indicator Recorder Control, MIR: Moisture Indicator Recorder.

## 4.6 Anlagenaufbau und verfahrenstechnische Untersuchungen im Festbett

### 4.6.1 Anlagenaufbau

Im Rahmen des von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* geförderten Projektes „Adsorptive Gastrocknung mit geträgerten ionischen Flüssigkeiten“ wurden am *Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik* diskontinuierlich betriebene Versuchsanlagen zur sorptiven Gastrocknung im Festbett errichtet. Der erste Anlagenaufbau umfasste dabei ein Grundgerüst, in welches Kolonnen unterschiedlicher Abmessungen und Art der Temperaturregelung eingeschraubt werden konnten. In Abbildung 4.2 ist sowohl ein Bild der realen Anlage am Lehrstuhl als auch ein R&I-Fließschema der Versuchsanlage dargestellt.

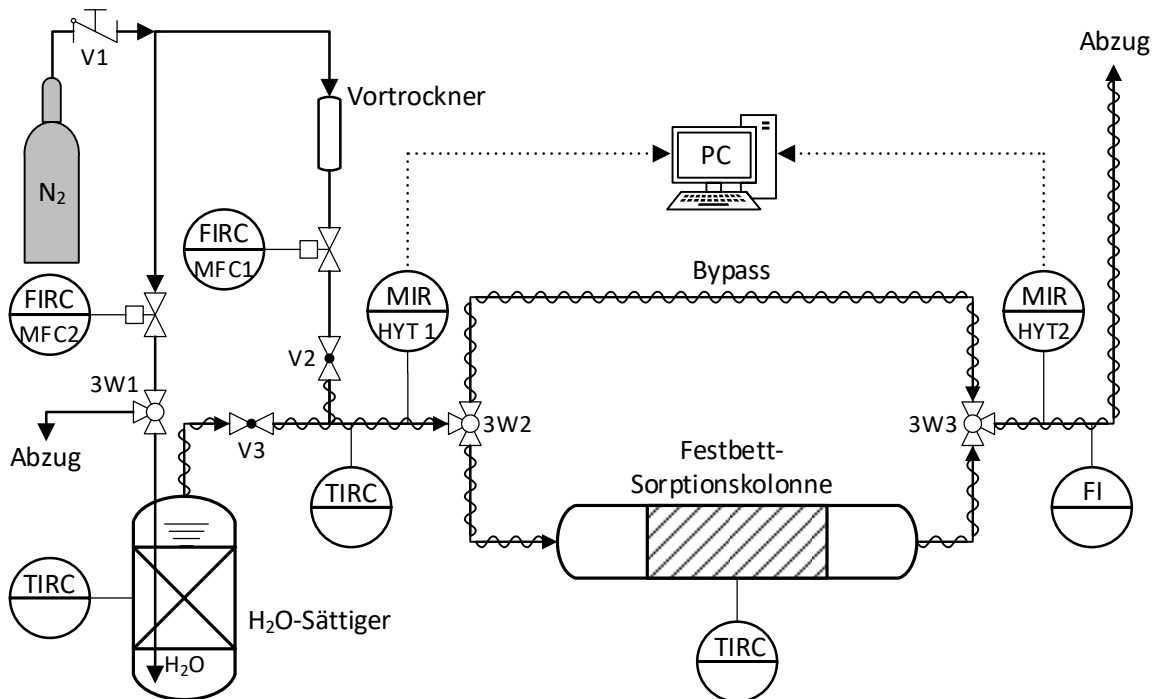
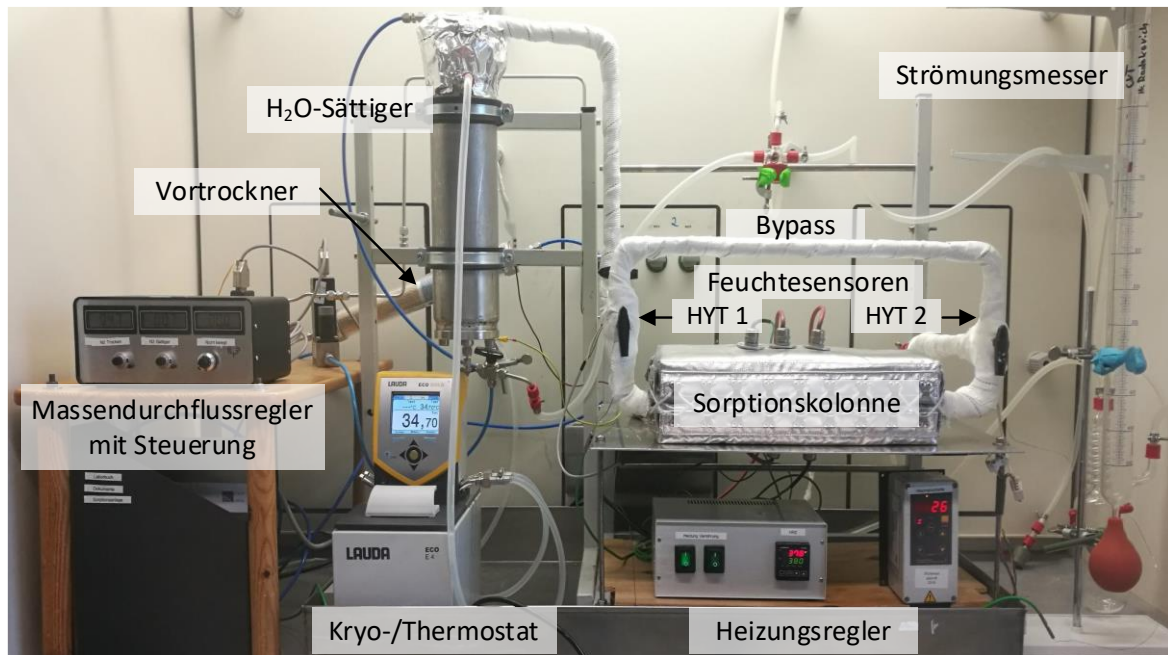


Abbildung 4.2: oben: Bild mit Kennzeichnung der wichtigsten Komponenten der diskontinuierlich betriebenen Gastrocknungsanlage zur Messung der Durchbruchkurven von Wasserdampf. unten: Verfahrensfließschema mit den Mess- sowie den Steuer- und Regeleinrichtungen der Anlage. MFC: Mass Flow Controller, HYT: Feuchtesensoren, FIRC: Flow Indicator Recorder Control, TIRC: Temperature Indicator Recorder Control, MIR: Moisture Indicator Recorder, FI: Flow Indicator.

Die zentralen Elemente des Aufbaus stellen zwei Gaszuführungen (jeweils eine für trockenen Stickstoff und eine für den H<sub>2</sub>O-Sättiger zur Bereitstellung von feuchtem Stickstoff), die Feuchtesensoren, ein Bypass und die modular wechselbare Sorptionskolonne dar. Das Trägergas Stickstoff (Reinheit 99,999 %) wird in den Zuführungen über Massendurchflussregler (mass flow controller,

MFC Fa. Brooks Instruments, Modell: 5850 S) dosiert. Um im Trägergas befindliche Umgebungsfeuchte abzutrennen, wurde in der Zuführung des trockenen Stickstoffstromes ein Gas-Line-Filter (Fa. Perkin Elmer) zur Vortrocknung verbaut. Die Verrohrung sowie die Ventile bestanden aus V4A-Edelstahl; lediglich die Zuleitungen bis zum Gas-Line-Filter und bis zum H<sub>2</sub>O-Sättiger bestanden aus Gründen der Handhabung aus Polyamidschläuchen. Der doppelwandige zylinderförmige Sättiger aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von 6 cm und einer Höhe von 35 cm wurde in den Werkstätten der Universität Bayreuth gefertigt. An der Deck- und Grundfläche war dieser geflanscht, das Innere wurde mit 6 x 6 mm Raschigringen aus Glas und deionisiertem Wasser befüllt. Zudem befand sich am Kopfauslass ein Drahtgestrick-Tropfenabscheider (Demister), um das Mitreißen von Wassertropfen zu unterbinden. Zur Temperierung des Sättigers wurde durch den Außenmantel VE-Wasser als Thermofluid geleitet, dessen Temperatur wurde über einen Kryostaten der Firma LAUDA (Modell: ECO RE 420) reguliert. Die überwachte Temperaturstabilität lag bei  $\pm 0,5$  °C. Um die Kondensation des Wasserdampfes am Kopf des Sättigers sowie im nachgeschalteten Rohrleitungssystem zu vermeiden, wurden diese mit Heizdraht auf mindestens 35 °C erwärmt und mit Glasfasergewebeband thermisch isoliert. Hinter dem Sättiger wurde durch Mischung des trockenen und des mit Wasserdampf gesättigten Stickstoffstromes der gewünschte Wasserdampfgehalt im gesamten Stickstoffstrom eingestellt. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass die Vermischung der beiden N<sub>2</sub>-Gasströme eine große Bandbreite an definierten Wasserdampfgehalten ermöglicht, ohne für geringe Werte den Sättiger herunterkühlen zu müssen. (Hinweis: Bei zu starker Abkühlung kann es durch die Kondensatbildung aus der Umgebungsfeuchte am Sättiger zu Fehlerströmen der Heizdrähte kommen.) Zusätzlich würde bei niedrigen Sättigertemperaturen der feuchte Stickstoffstrom ebenfalls abkühlen. Dann wären gegebenenfalls lange Vorheizstrecken erforderlich, da im idealen Fall der feuchte Gesamtstickstoffstrom beim Eintritt in die Sorptionskolonne deren Temperatur besitzen soll. Zur Messung des Feuchtegehalts des Gasstromes vor dem Eintritt und am Austritt der Sorptionskolonne wurden kapazitive Polymer-Feuchtesensoren HYT-221 (FA. IST AG) verbaut. Der mittlere Fehler der relativen Feuchte *RF* des Sensortyps konnte mit einem modifizierten Taupunktspiegel (Mitchell Instruments, Modell: S4000 Remote Klimatik) auf kleiner  $\pm 1$  % (bei Raumtemperatur) bestimmt werden. Für die Einbringung der Sensoren wurden in den Werkstätten der Universität Bayreuth T-Verbindungsstücke aus Edelstahl aufgebohrt und mit eingefrästen Dicht- bzw. Klebeflächen versehen. Die Köpfe der Sensoren konnten dann mit einem feuchte- und temperaturbeständigen Universalklebegel (Fa. Pattex) über die aufgebohrte Öffnung in das Rohrleitungssystem der Anlage eingeklebt werden. An der zur Umgebung gerichteten Rückseite wurden die Sensoren thermisch isoliert. Die Stelle zur Montage der Sorptionskolonnen kann über eine Bypassleitung umgangen werden. Als Kolonnen wurden zunächst V4A-Stahlrohre mit Innendurchmessern von 4 mm und 10 mm eingesetzt, was eine horizontale Ausrichtung bedingte. Zur definierten Beheizung wurden die Kolonnenrohre von einem Block aus Vierkantaluminium mit passend angefertigten Einlagen umschlossen (Abbildung 4.3, oben), deren Temperatur über eine textile Heizmanschette mit Steuereinheit (beides Fa. Horst, Modell Steuereinheit: HAT MC 1) reguliert wurde. Durch eine Führungsbohrung in den Einlagen konnte mit einem eingeschobenen Thermoelement die Kolonnentemperatur während der Messungen erfasst

und aufgezeichnet werden. Dieses ursprüngliche Design sowie die Art der Temperierung limitierten die minimal erzielbare Kolonnentemperatur auf 35 °C und führten zu langen Aufheizzeiten für höhere Temperaturen. Für die Durchführung einer Variation der Kolonnen- bzw. der Festbetttemperatur wurde eine doppelwandige Glaskolonne mit einem Innendurchmesser von 10 mm in der Glasbläserei der Universität Bayreuth angefertigt, die analog zu den Edelstahlrohren horizontal eingeschraubt werden konnte (Abbildung 4.3, unten). Die Temperierung der Glaskolonne wurde je nach Temperaturbereich mit einem Kältethermostaten der Firma LAUDA (Modell: ECO RE 420) oder einem Wärmethermostaten desselben Herstellers (Modell: ECO E 4) durchgeführt. Durch eine Einkerbung nahe der Probe ließ sich ein Thermoelement zur Aufnahme der Kolonnen- bzw. der Proben temperatur einbringen.

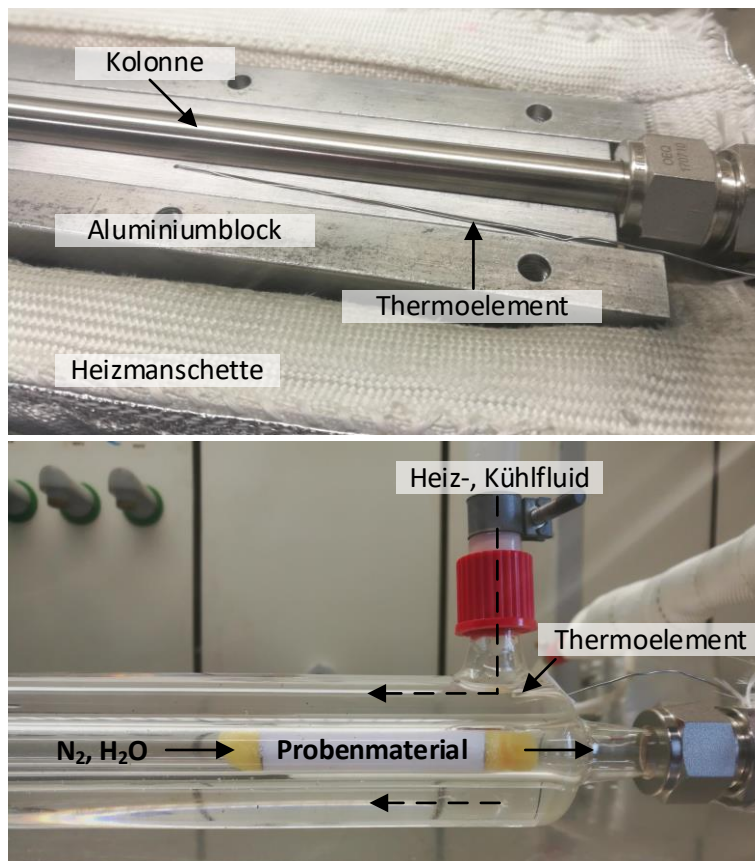


Abbildung 4.3: oben: Edelstahlsorptionskolonne mit Aluminiumblockmantel und textiler Heizmanschette. unten: Doppelwandige Glaskolonne mit dem fixierten Festbett einer Probe, temperiert über den mit Heiz- bzw. Kühlfluid durchströmten Außenmantel.

Eine zweite Anlage wurde in Anlehnung an den eben beschriebenen Aufbau, aber in druckfester Bauweise errichtet. Die Vortrocknung, Gaszuführung (MFC, Fa. Brooks Instruments, Modell: 5850) und der zylinderförmige doppelwandige Edelstahlsättiger waren baugleich zur ersten Anlage. Der mit VE-Wasser und 6 x 6 mm Raschigringen befüllte Sättiger wurde über seinen Außenmantel mit einem Kältethermostaten der Firma LAUDA (Modell: ECO RE 420) temperiert. Die Verrohrung bestand ausschließlich aus V4A-Edelstahlverbindungen und wurde auf mindestens 35 °C erwärmt sowie mit Glasfasergewebeband thermisch isoliert. Das Kolonnenrohr für das Probenmaterial besaß einen Innendurchmesser von 4 mm und war von einem Aluminiumblock umschlossen, der

oben und unten über zwei Aluminiumheizplatten (Fa. Horst) temperiert werden konnte. Zur thermischen Isolierung waren diese Komponenten mit Isolierplatten auf Vermiculite-Basis umschlossen. Über eine Führungsbohrung ließ sich mit einem eingeschobenen Thermoelement die Kolonnentemperatur aufzeichnen. Zur Messung des Wasserdampfgehaltes des Gasstromes in der Anlage wurden druckfeste HYT 939 Feuchtesensoren (Fa. B+B Sensors) mit Sinterfilter verwendet. Diese wurden über modifizierte T-Verbindungsstücke aus Edelstahl in die Verrohrung druckfest eingepresst. Zur Erfassung des Anlagendrucks waren vor und nach der Sorptionskolonne Druckmessumformer (Jumo Midas C08) verbaut. Der Druck in der Anlage ließ sich durch ein am Auslass angebrachtes Druckhalteventil regulieren. Mit diesem Aufbau waren Sorptionsmessungen bei Anlagendrücken von 5 bis 9 bar möglich.

Die primären Ausgabegrößen beider Typen an Feuchtesensoren waren die relative Feuchte  $RF$  und die Temperatur des Sensors. Mit der Korrelation für den Dampfdruck von Wasser nach IAPWS 1995 [231] wurde der Wasserdampfpartialdruck  $p_{H_2O}$  in hPa und mit dem idealen Gasgesetz die absolute Feuchte  $c_{m,H_2O}$  in  $g_{H_2O} \text{ Nm}^{-3}$  bestimmt.

Mit einem Seifenblasen-Strömungsmesser (Blasensteigrohr) am Auslass beider Anlagen konnte der Volumenstrom während der Messungen bestimmt werden. Sämtliche Volumenströme (bzw. Leerrohrgeschwindigkeiten) der Festbettversuche sind gemäß der aktuellen IUPAC-Definition auf Standardbedingungen (STP, 0 °C, 1000 hPa) normiert [232]. Für beide Anlagen wurde zur Einstellung, Kontrolle und Aufzeichnung der Betriebsparameter sowie der Messwerte eine Betriebssoftware in Visual Basic programmiert.

Der Füllstand der  $H_2O$ -Sättiger und die Dichtigkeit der Anlagen wurden vor jeder Messreihe geprüft. Zur Dichtigkeitsprüfung wurden die Anlagen mit einem  $N_2/H_2$ -Gasgemisch durchströmt und mit einem mobilen  $H_2$ -Sensor untersucht.

Die Versuchsdurchführung war für beide Anlagen identisch und wird im nachfolgenden Kapitel näher erläutert.

### 4.6.2 Versuchsdurchführung

Die experimentelle Bestimmung der Durchbruchkurven erfolgte nach einer festgelegten Vorgehensweise: Vor dem Einbau wurden die Proben für 16 h bei etwa 110 °C im Trocknungsofen ausgeheizt. Mit einem Glasrohr, dessen Innendurchmesser dem der verwendeten Sorptionskolonne entsprach, konnte die gewünschte Festbettlänge abgemessen und das Trockengewicht der Probe eingewogen werden. Das Probenmaterial wurde dann im hinteren Teil der Sorptionskolonne eingefüllt und fixiert. Die Fixierung der Schüttung erfolgte beidseitig über grobporige Schaumstoffzuschnitte, die zusätzlich als statische Mischer sowie als Pufferschicht für eventuell mitgerissene Wassertropfen dienten (Abbildung 4.3). In die Kolonnen mit 10 mm Innendurchmesser wurden zwischen Schaumstoff und Probe passgenau gestanzte Edelstahlnetze (Maschenweite: 0,25 mm) eingefügt, um eine scharfe und gleichmäßige Front zwischen dem Schaumstoff und dem Probenmaterial zu erzielen. Der vernachlässigbare Einfluss des Schaumstoffs und der Edelstahlnetze auf die Durchbruchkurven wurde anhand von (Tot-)Messungen mit einem ansonsten leeren Ko-

lonnenrohr belegt. Anschließend wurde die Kolonne mit dem fixierten Festbett der Probe in die Anlage eingebaut. Eine vollständige Abfolge der Teilschritte für die Messung einer Durchbruchskurve ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

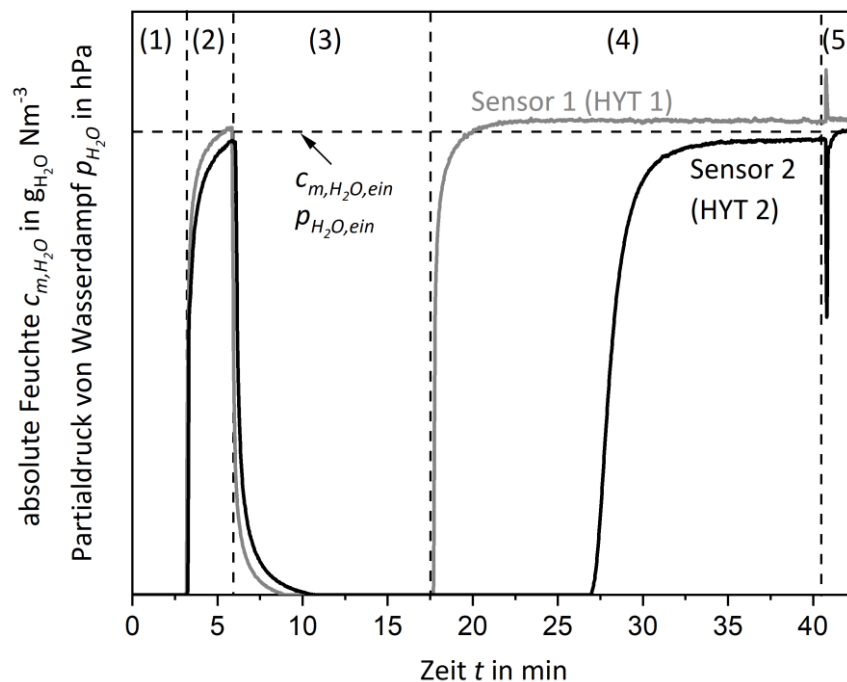


Abbildung 4.4: Aufzeichnung einer vollständigen Versuchsdurchführung für die Messung einer Durchbruchskurve mit Unterteilung in die jeweiligen Messschritte (1) bis (5). Das Messsignal des Sensors 1 entspricht dabei dem des Feuchtesensors vor dem Festbett (HYT 1) und das Messsignal des Sensors 2 dem des Feuchtesensors dahinter (HYT 2). Zusätzlich ist der mittlere eintretende Feuchtegehalt  $c_{m,H_2O,ein}$  bzw.  $p_{H_2O,ein}$  markiert.

### Schritt 1: Konditionierung

Die Sorptionskolonne mit der Probenschüttung wurde zur Konditionierung zunächst mit trockenem Stickstoff gespült, um die während des Einbaus von der Probe aufgenommene Feuchte abzutrennen bzw. diese nach einer vorhergehenden Messung zu trocknen. Zu diesem Zweck wurde gewartet, bis der Sensor am Kolonnenausgang keinen Feuchtegehalt mehr detektieren konnte (Messauflösung: 0,02 % RF). Ab diesem Zeitpunkt wurde die Kolonne für fünf weitere Minuten mit trockenem Stickstoff durchströmt, um eine möglichst reproduzierbare Konditionierung zu gewährleisten. Zeitgleich wurde die Kolonne mit der Probe auf die anvisierte Versuchstemperatur gebracht und thermisches Gleichgewicht sichergestellt.

### Schritt 2: Einstellung der Versuchsparameter

Die Ventile wurden auf die Bypassleitung gestellt (Ventile 3W2 und 3W3) und über die Regulierung des Verhältnisses aus trockenem und gesättigtem Stickstoffvolumenstrom wurden der gewünschte Gehalt an Wasserdampf im Stickstoffträrgas sowie der Gesamtvolumenstrom (bzw. Leerrohrgeschwindigkeit) eingestellt. Der Volumenstrom wurde über den Seifenblasen-Strömungsmesser am Auslass der Anlage bestimmt.

##### Schritt 3: Trocknung der Feuchtesensoren

Der eingestellte Volumenstrom des zu sättigenden Stickstoffstromes wurde im nächsten Schritt bereits vor dem Sättiger abgeführt (Ventil 3W1), sodass lediglich der trockene  $N_2$ -Teilstrom durch die Anlage strömte und diese und insbesondere die Feuchtesensoren wieder in einen trockenen Zustand überführte ( $RF = 0$ ).

##### Schritt 4: Messung der Durchbruchskurven

Mit der Stellung der Ventile (3W2 und 3W3) vom Bypass zurück auf die Sorptionskolonne wurde das Festbett zunächst ebenfalls mit dem trockenen Stickstoffteilstrom durchströmt. Im Anschluss wurde der in Schritt 2 eingestellte und ab Schritt 3 abgeführte  $N_2$ -Volumenstrom wieder durch den  $H_2O$ -Sättiger geführt (Ventil 3W1) und die Sorptionsmessung gestartet. Dieses Vorgehen führte zu einer sehr scharfen Eingangssprungfunktion des Wasserdampfgehaltes im Trägergas, da der Einfluss eines eventuellen Einschwingverhaltens des Massendurchflussreglers minimiert wurde. Der Sorptionsprozess galt als beendet, sobald der Wasserdampfgehalt am Kolonnenausgang (HYT 2) einen stabilen Wert angenommen hatte.

##### Schritt 5: Kontrolle der Versuchsparameter

Zur Überprüfung der Konstanz des Wasserdampfgehaltes und des Volumenstroms wurde nach Beendigung der Messung der gesättigte Gasstrom analog zu Schritt 2 erneut durch die Bypassleitung (Ventile 3W2 und 3W3) geleitet.

Wird wie in Messschritt 4 ein feuchter Stickstoffstrom zur Sorption durch ein Festbett aus dem Probenmaterial geleitet, bildet sich über der Schüttung ein Druckgefälle aus. Während hinter dem Festbett für das offene System Umgebungsdruck herrscht, staut sich der Druck davor auf, um die Druckdifferenz zur Durchströmung des Festbettes aufzubringen. Die Differenz entspricht dabei dem Druckverlust über dem Festbett der jeweiligen Probe, ist also von deren Beschaffenheit und den Versuchsparametern abhängig. Im gleichen Verhältnis erhöht sich im Trägergas folglich der Wasserdampfpartialdruck bzw. der Wasserdampfgehalt, der mit dem Sensor 1 (HYT 1) vor dem Festbett erfasst wird. Während das erzeugte Druckgefälle hinsichtlich des Gesamtdrucks in der Regel vernachlässigbar ist, hat es auf die deutlich geringeren Werte des Wasserdampfpartialdrucks eine spürbare Auswirkung. Es wird von einer homogenen Verteilung des Probenmaterials sowohl in axialer als auch radialer Richtung des Festbetts ausgegangen, was zu einem linearen Druckabfall über die Schüttung führt. In diesem Fall entspricht der auf das Festbett wirkende bzw. der eintretende Feuchtegehalt dem Mittelwert, der aus den beiden konstanten Sättigungswerten der Feuchtesensoren vor Beendigung der Durchbruchskurvenmessung gebildet werden kann (Abbildung 4.4, Schritt (4),  $p_{H_2O,ein}$  bzw.  $c_{m,H_2O,ein}$ ).

In der vorliegenden Arbeit wird dementsprechend  $p_{H_2O,ein}$  bzw.  $c_{m,H_2O,ein}$  zur Angabe des in das Festbett eintretenden Feuchte- bzw. Wasserdampfgehalts verwendet. In der Regel werden Durchbruchskurven dimensionslos aufgetragen; der in dieser Arbeit verwendete dimensionslose bzw. normierte Wasserdampfgehalt  $\xi_{H_2O}$  ergibt sich aus dem Verhältnis des Wasserdampfgehalts am Ausgang der Sorptionskolonne zum Eingangswasserdampfgehalt (Gl. 3.1).

$$\xi_{H_2O} = \frac{c_{m,H_2O,aus}}{c_{m,H_2O,ein}} = \frac{p_{H_2O,aus}}{p_{H_2O,ein}} \quad (3.1)$$

$c_{m,H_2O}$  ist die absolute Feuchte in  $g_{H_2O} \text{ Nm}^{-3}$  (STP); und  $p_{H_2O}$  ist der Partialdruck von Wasserdampf im Trägergas. Die Messsignale der einzelnen Sensoren werden für eine sinnvolle dimensionslose Darstellung jeweils auf ihren eigenen Endwert bei vollständiger Sättigung des Festbettes normiert (Endwerte Schritt (4), Abbildung 4.4).

Es ist bekannt, dass es bei einem ähnlichen Ansatz, der Trocknung mit Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) immobilisiert auf mesoporösen Silica (SBA-15), bereits beim ersten Kontakt mit Wasser zu einem Zusammenbruch des Porensystems kommt [233]. Um derartige Effekte ausschließen zu können, wurde im Sinne der Reproduzierbarkeit für jede Probe und jede Konfiguration an Versuchsparametern die Messung nach der oben beschriebenen Vorgehensweise mindestens dreimal durchgeführt. Das bedeutet, jede in dieser Arbeit präsentierte Durchbruchskurve entspricht einem dreimal reproduzierbar gemessenen Betriebspunkt des jeweiligen Probenmaterials.

Eine Übersicht der verschiedenen Messparameter in den diskontinuierlichen Festbettversuchen ist in Tabelle 4.1 gegeben.

Tabelle 4.1: Übersicht der Versuchsparameter für die verfahrenstechnischen Untersuchungen.

Parameter	Symbol	Einheit	Werte
Kolonneninnendurchmesser	$d_K$	mm	4, 10
mittlerer Partikeldurchmesser	$d_{par}$	mm	0,35
Gesamtdruck	$p_{ges}$	bar	1, 5, 9
Bettlänge	$L_B$	cm	5, 10, 15 ( $\pm 0,1$ )
Leerrohrgeschwindigkeit	$u_L$	$\text{m s}^{-1}$ (STP)	0,05 – 0,5
Wasserdampfpartialdruck	$p_{H_2O, ein}$	hPa	4,5 – 35
Betttemperatur	$T$	$^{\circ}\text{C}$	25 – 90

### 4.6.3 Versuchsauswertung

Die „wahre“ Durchbruchskurve eines Probenmaterials entspricht der Differenz zwischen dem Ausgangs- und dem Eingangssignal des Wasserdampfgehaltes in den dynamischen Sorptionsmessungen im Festbett. Vor allem bei steilen Durchbrüchen, d.h. steilen Messsignalen des Sensors am Kolonnenausgang (HYT 2), sind Effekte des Sensors wie z.B. dessen Trägheit von Bedeutung. Durch die Bildung der Differenz werden diese weitestgehend kompensiert und der unverfälschte charakteristische Einfluss des Probenmaterials auf das Eingangssignal, also die wahre Durchbruchskurve, herausgestellt. Durch die hohe Anzahl an aufgenommenen Datenpunkten des zeitlichen Verlaufs des Wasserdampfgehaltes (ein Messpunkt pro Sekunde) konnten die Messsignale in dimensionsloser Form mit den Verfahren der Kurvenmathematik sowie der Signalverarbeitung prozessiert werden. Hierzu wurde das Analyse- und Darstellungsprogramm Origin® 2019 verwendet. Wie bereits erwähnt, wurde in einem ersten Schritt mit einfacher Kurvenmathematik



das Eingangssignal vom Ausgangssignal subtrahiert. Durch das (nahezu) asymptotische Verhalten, mit dem sich die Signale ihrem Sättigungswert (dimensionsloser Wasserdampfgehalt  $\xi_{H_2O} \rightarrow 1$ ) annäherten, konnten für Messungen, in denen sich die Signale nur mäßig unterschieden, im oberen Bereich des prozessierten Differenzsignals ( $\xi_{H_2O} > 0,9$ ) Schwankungen oder Lücken auftreten (Abbildung 4.5, grau hinterlegter Bereich). In diesem Fall wurde der Bereich mit den Methoden der Signalglättung und Interpolation bearbeitet. Aus diesem Grund soll angemerkt werden, dass der Bereich mit  $\xi_{H_2O} > 0,9$  einer etwas größeren Unsicherheit unterworfen ist. Zusätzlich wurde die Zeitdifferenz, die der Gasstrom zum Zurücklegen der Strecke von Sensor 1 (HYT 1) zu Sensor 2 (HYT 2) benötigt, zur Korrektur des Startpunktes für die Durchbruchskurve berücksichtigt.

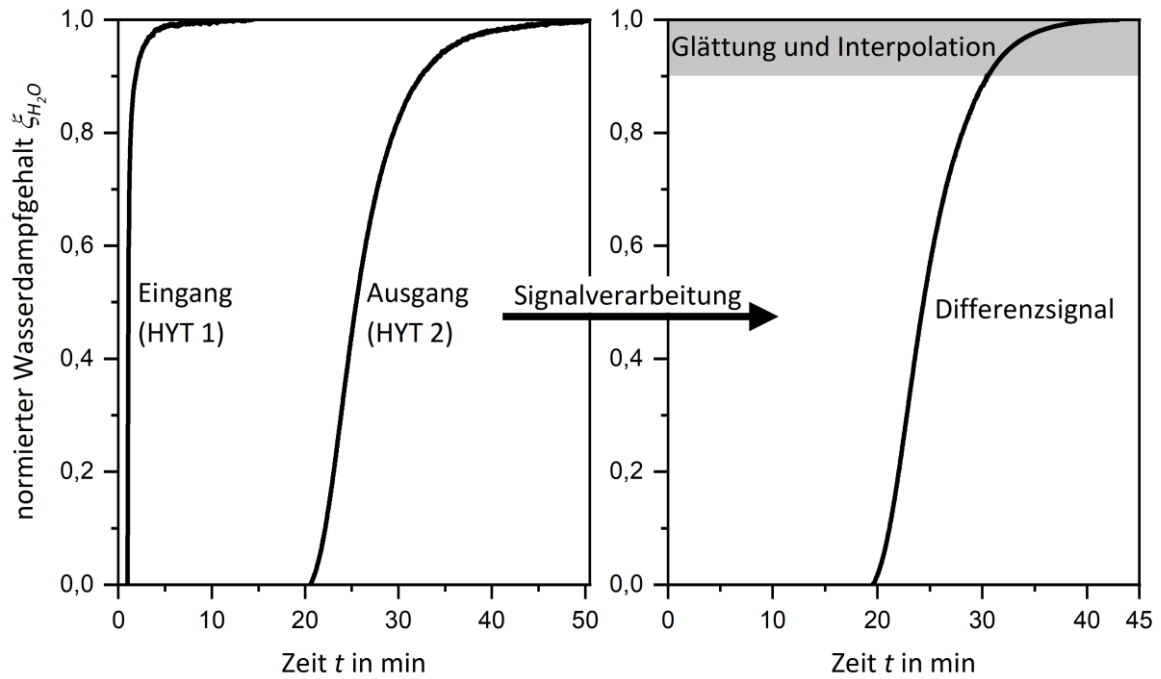


Abbildung 4.5: links: Messsignale der Feuchtesensoren am Eingang (HYT 1) und Ausgang (HYT 2) der Kolonne. rechts: Differenzsignal bzw. wahre Durchbruchskurve ermittelt aus den Messsignalen durch die Methoden der Signalverarbeitung.

Die in den diskontinuierlichen Festbettversuchen aufgenommene Beladung an Wasserdampf wurde über eine integrale Massenbilanz aus den Messdaten des Sensors am Kolonnenausgang (HYT 2) bestimmt. Der asymptotische Sättigungsbereich  $\xi_{H_2O} \geq 0,98$  zeigte in den Messungen eine geringere Reproduzierbarkeit und wurde deshalb von der Bilanzierung ausgenommen. Die in den Festbettversuchen vom jeweiligen Probenmaterial aufgenommene Sättigungsbiladung an Wasserdampf pro Masse des trockenen Kieselgelträgers  $X_{H_2O,KG,B}$  ( $\text{kg}_{H_2O} \text{ kg}_{KG}^{-1}$ ) wurde berechnet aus:

$$X_{H_2O,KG,B} = \frac{1}{m_{KG}} \left( \int_{t=0}^{t(\xi_{H_2O}=0,98)} u_L A_K c_{m,H_2O,ein} (1 - \xi_{H_2O}) dt - m_{tot} \right) \quad (3.2)$$

Dabei ist  $A_K$  die Querschnittsfläche der Sorptionskolonne,  $u_L$  die Leerrohrgeschwindigkeit (in STP),  $m_{KG}$  die Trockenmasse an (unbeschichteten) Kieselgelträger der jeweiligen Probe und  $m_{tot}$  die abgeschätzte die Masse des Sorptivs Wasserdampf im Totvolumen bzw. Durchflussvolumen der Sorptionskolonne.



## 5 Versuchsergebnisse und Diskussion

*Das folgende Kapitel stellt die Ergebnisse der experimentellen Versuchsreihen vor und diskutiert diese. Zunächst sollen im Unterkapitel 5.1 die physikalischen und strukturellen Eigenschaften der (unbeschichteten) Kieselgelträger, der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und ihrer Mischungen mit Wasser sowie der SILP-Systeme charakterisiert und beschrieben werden. Im Anschluss wird im Kapitel 5.2 das Sorptionsgleichgewicht von Wasserdampf mit den Ausgangs- und den SILP-Materialien untersucht. Dabei werden auf Basis der Wasserdampfsorptionsisothermen des Trägermaterials und der reinen ionischen Flüssigkeit die Isothermen der SILP-Materialien auf deren Beitrag im Verbund analysiert und abgebildet. Dann (Kap. 5.3) wird mit den bisherigen Erkenntnissen über die Massenbilanz ein Festbettmodell für die Modellierung der Wasserdampfsorption der (reinen) Trägermaterialien und der SILP-Materialien in dynamischen Sorptionsprozessen erschlossen. Daraufhin wird zunächst ein Einzelkorn im reinen (unbeschichteten) und im mit IL beschichteten Zustand auf sein kinetisches Verhalten für die Sorption von Wasserdampf untersucht. Danach werden die experimentell bestimmten Durchbruchkurven der (reinen) Träger und der SILPs mit dem Modell verglichen bzw. abgebildet, um Einsicht in die Kinetik des sorptiven Stoffübergangs im Festbett zu erhalten. Mit den erzielten Ergebnissen wird ein vielversprechendes SILP-Material für den Einsatz in der Gastrocknung ausgewählt und für eine Variation der Betriebsparameter herangezogen, um weitere Einblicke in die kinetischen Charakteristika der geträgerten Systeme und der sorptiven Trocknung von Gasströmen in einem Festbett zu erhalten. In Kap. 5.4 wird auf Basis der in dieser Arbeit erzielten Auslegungsgrundlagen eine Festbett-Sorptionskolonne zur Gastrocknung im technischen Maßstab für reines Kieselgel als auch für das ausgewählte SILP-Material simuliert.*

### 5.1 Physikalische Eigenschaften und Struktur der Ausgangs- und der SILP-Materialien

Das Unterkapitel 5.1.1 befasst sich mit den Eigenschaften der reinen (unbeschichteten) Kieselgelträgermaterialien. Die Beschreibung der Dichte der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und ihrer binären Mischungen mit Wasser wird im Unterkapitel 5.1.2 präsentiert. Mit diesen Daten erfolgt in Unterkapitel 5.1.3 die Charakterisierung der geträgerten Systeme aus [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und den Kieselgelen.

#### 5.1.1 Eigenschaften und Struktur der reinen Kieselgelträger

In Tabelle 5.1 sind die strukturellen und physikalischen Eigenschaften der verwendeten mesoporenen Kieselgele aufgeführt. Dazu wurden die in Kapitel 4.2 und 4.3 erläuterten Messmethoden und Auswertungen angewandt. Diese Materialien wurden ausgewählt, da sie eine Variation der Trägermorphologie bei (nahezu) gleicher Oberflächenbeschaffenheit ermöglichen.

Tabelle 5.1: Physikalische und strukturelle Charakteristika der unbeschichteten Kieselgelträger: Partikelgröße  $d_{par}$ , innere (BET-)Oberfläche  $a_{BET}$ , (BJH-)Porenvolumen  $v_{Pore,0}$ , mittlerer Porendurchmesser  $d_{Pore} (= 4 v_{Pore,0}/a_{BET})$ , wahre (Feststoff-)Dichte  $\rho_{KG}$ , Partikelporosität  $\varepsilon_{P,0}$ , Konzentration der Oberflächenhydroxylgruppen  $c_{OH}$ , Anzahl der Hydroxylgruppen (OH-Zahl) pro Trägeroberfläche ( $\text{nm}^2$ ) und die verfügbare Fläche für eine OH-Gruppe auf dem Träger  $A_{OH,Fläche}$ .

Eigenschaft	Kieselgel 60 (KG 60)	Kieselgel 90 (KG 90)	Kieselgel 150 (KG 150)
Partikelgröße $d_{par}$ in mm	0,3 – 0,4	0,3 – 0,4	0,3 – 0,4
$a_{BET}$ in $\text{m}^2 \text{g}_{KG}^{-1}$	463	377	289
$v_{Pore,0}$ in $\text{cm}^3 \text{g}_{KG}^{-1}$	0,65	0,86	1,10
$d_{Pore,0}$ in nm	5,6	9,1	15,2
$\rho_{KG}$ in $\text{kg m}^{-3} (= v_{KG}^{-1})$	2203	2191	2228
$\varepsilon_{P,0}$	0,59	0,65	0,71
$c_{OH}$ in $\text{mol g}_{KG}^{-1}$	0,00254	0,00188	0,00134
OH-Zahl in $\text{nm}^{-2}$	3,3	3,0	2,8
$A_{OH,Fläche}$ in $\text{nm}^2$	0,30	0,33	0,36

Der angegebene Partikelgrößenbereich wurde durch Siebung der drei Kieselgele erzielt (Kap. 4.1). Die Messdaten der zur strukturellen Charakterisierung (BET, BJH) eingesetzten  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen der Kieselgele sind im Anhang A.2 aufgetragen (Abbildung A2.1). Eine mögliche Schwankung des Porenvolumens (aus der  $\text{N}_2$ -Physisorption) wurde anhand von (reinem) Kieselgel 90 geprüft. Für Probenmassen kleiner 200 mg konnte eine Standardabweichung von  $0,03 \text{ cm}^3 \text{g}_{KG}^{-1}$  bestimmt werden; das stellt vermutlich die natürliche Schwankung des spezifischen Porenvolumens dar. Für eine Probenmasse größer 300 mg stimmte das Porenvolumen mit dem Mittelwert des Porenvolumens aus den kleinen Probenmassen sehr gut überein, sodass für die weitere Bestimmung der strukturellen Parameter für sämtliche Proben (Träger-)Massen größer als 300 mg verwendet wurden. Im Sinne der Vollständigkeit soll angemerkt werden, dass zusätzlich zur strukturellen Charakterisierung mit  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen ergänzende Messungen mit der Quecksilberporosimetrie durchgeführt wurden (*Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik*, Universität Bayreuth). Jedoch zerbrachen durch die extrem hohen Drücke (bis zu 400 MPa) bei dieser Messmethode die spröden Kieselgelpartikel. Um dennoch die wahre Dichte und die Partikelporosität der Trägermaterialien messtechnisch zugänglich zu machen, wurde die in Kap. 4.3 beschriebene Helium-Methode angewendet. Die gemessenen wahren (Feststoff-)Dichten  $\rho_{KG}$  zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem häufig in der Literatur gegebenen Wert von  $2200 \text{ kg m}^{-3}$  [33,149,155,185,216]. Zusammen mit dem (BJH-)Porenvolumen  $v_{Pore,0}$  kann dann mit Gl. (2.4) die Partikelporosität der reinen Trägermaterialien  $\varepsilon_{P,0}$  ermittelt werden; diese stim-

men ebenfalls sehr gut mit Literaturdaten überein [33,234]. Die Anzahl der für Silica-Oberflächen charakteristischen und für die Wassersorption verantwortlichen Silanolgruppen (Si-OH) wurde anhand der Wasserdampfsorptionsisothermen der reinen Trägermaterialien (bei 25 °C) bestimmt. Dazu wurde mittels BET-Analyse die jeweilige Masse der Monolage an adsorbierten Wassermolekülen ermittelt. Mit der allgemein anerkannten Annahme, dass in der Monolage ein H<sub>2</sub>O-Molekül pro Hydroxylgruppe (OH) adsorbiert [181–183], konnte anschließend die Konzentration an Oberflächenhydroxylgruppen  $c_{OH}$  (mol g<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) berechnet werden. In der Literatur wird die OH-Konzentration oft als Anzahl von Hydroxylgruppen pro Trägeroberfläche (OH-Zahl) angegeben. Für die verwendeten Kieselgele zeigen sich typische Werte für partiell hydroxylierte Silica-Oberflächen von ca. 3 nm<sup>-2</sup> [153,235,236]. Der reziproke Wert der OH-Zahl ( $A_{OH,Fläche}$ ) beschreibt die erforderliche Größe eines Flächenelements auf der Oberfläche für die Anwesenheit einer Silanolgruppe (ca. 0,3 nm<sup>2</sup>).

Um einen räumlichen Eindruck der Form der einzelnen Partikel der (gesiebten) Kieselgele zu bekommen, wurden mit einem Stereomikroskop (*Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik*, Universität Bayreuth) vergrößerte Aufnahmen gemacht, die in Anhang A.2 (Abbildung A2.2) zu finden sind. Darauf ist zu erkennen, dass die Partikel der drei Trägermaterialien größtenteils eine ungleichmäßige Form aufweisen. Insbesondere für Kieselgel 60 und Kieselgel 90 zeigen die Partikel eine geringe Sphärizität und es liegt eine signifikante Menge an Partikeln vor, deren Form der eines zylindrischen Körpers ähnelt. Unter den drei Trägermaterialien besitzen die Partikel von Kieselgel 150 die einheitlichste Form und die geringste Streuung der Partikelgröße.

### 5.1.2 Dichte der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und ihrer Mischungen mit Wasser

Als Grundlage zur Charakterisierung des Verhaltens von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel sind die Reinstoffdichte der IL (in trockenem Zustand) und die Dichte der durch die Wassersorption entstehenden binären [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O-Mischungen von Interesse. Um verlässliche Daten für den zu untersuchenden Temperaturbereich (25 – 90 °C) zu erhalten, wurden mit einem Flüssigkeitspyknometer Messungen durchgeführt. Die erzielten Messergebnisse wurden verwendet, um über die Anpassung von Gl. (5.1) eine empirische Korrelation für die Dichte der binären [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O-Mischungen ( $\rho_{IL,H_2O}$ ) als Funktion der Temperatur (in K) und des molaren Wasseranteils  $x_{H_2O}$  in den IL/H<sub>2</sub>O-Mischungen zu bestimmen:

$$\rho_{IL,H_2O}(x_{H_2O}, T) = \frac{a_1 + a_2 x_{H_2O}}{1 + a_3 x_{H_2O} + a_4 x_{H_2O}^2} \quad (5.1)$$

Die temperaturabhängigen Parameter  $a_i$  sind gegeben mit:

$$a_i(T) = b_{1,i} + b_{2,i} T \quad (5.2)$$

Hierbei ist  $T$  die Temperatur in K;  $b_{1,i}$  und  $b_{2,i}$  sind die in Tabelle 5.2 aufgeführten temperaturabhängigen Parameter. Die experimentellen Versuchsdaten und die mit Gl. (5.1) berechneten Werte sind in Abbildung 5.1. grafisch dargestellt.

Tabelle 5.2: Temperaturunabhängige Parameter für Gl. (5.2).

Parameter $a_i$	$b_{1,i}$	$b_{2,i}$
$a_1$	$1443 \text{ kg m}^{-3}$	$-0,68 \text{ kg m}^{-3} \text{ K}^{-1}$
$a_2$	$-1395 \text{ kg m}^{-3}$	$0,85 \text{ kg m}^{-3} \text{ K}^{-1}$
$a_3$	$-0,96$	$1,64 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
$a_4$	$0,01$	$5,57 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

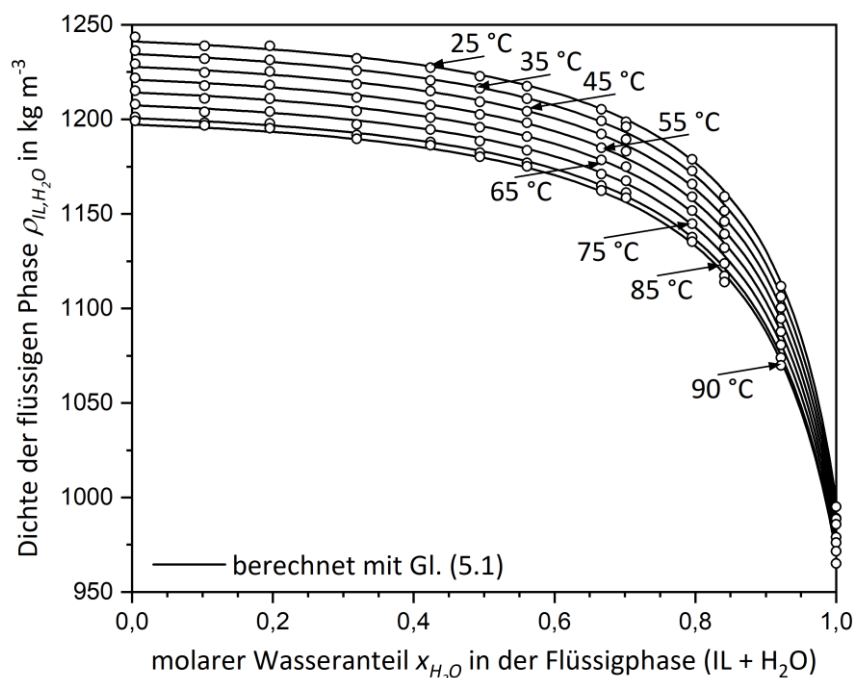


Abbildung 5.1: Dichte der binären [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O-Gemische für Temperaturen von 25 bis 90 °C als Funktion des molaren Wasseranteils  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  in der flüssigen Phase (IL + H<sub>2</sub>O). Die durchgezogenen Linien stellen die berechneten Verläufe nach Gl. (5.1) dar. Die mittlere relative Abweichung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten beträgt 0,1 %.

In der Literatur vorhandene Daten hinsichtlich der Dichte der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und ihrer Mischungen mit Wasser zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen [88,120,131,132]. Untersuchungen mit dem Fokus auf der Abweichung vom idealen Mischungsverhalten sind ebenfalls bereits in der Literatur verfügbar [77,88]. Eine Darstellung der Differenz der Messung bei 25 °C vom Idealverhalten ist Anhang A.2 (Abbildung A2.3) zu entnehmen; die Abweichung ist mit etwa 1 % relativ gering. Die Dichte der trockenen IL wurde für Temperaturen von 5 bis 45 °C mit der Helium-Methode bestimmt (Kap. 4.3). Der kleinste (erzielbare) Wassergehalt in [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], der mit dem Flüssigkeitspyknometer vermessen werden konnte, betrug 0,04 Gew.-% (380 ppm<sub>w</sub>); die gemessene Dichte der IL bei diesem Wassergehalt und einer Temperatur von 25 °C diente als Kalibrier- bzw. Vergleichspunkt mit der Helium-Messung. Es zeigt sich eine exzellente Übereinstimmung mit  $1244 \text{ kg m}^{-3}$  für die Messung mit dem Pyknometer im Ver-

gleich zu  $1246 \text{ kg m}^{-3}$  mit dem Helium-Verfahren. Eine Darstellung der gemessenen Dichte von trockenem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] als Funktion der Temperatur aus den Messungen mit dem Pyknometer und der Helium-Methode ist ebenfalls im Anhang A.2 (Abbildung A2.4) angegeben.

### 5.1.3 Eigenschaften und Struktur der SILP-Materialien

Um den Einfluss der Struktur des Trägers auf die Eigenschaften der SILP-Materialien aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel zu untersuchen, wurden Proben mit identischen Massenbeladungen der IL ( $\text{kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) im Bereich von 0,11 bis 1,17 auf den verschiedenen Kieselgelen (KG) hergestellt. Die höchstmögliche Beladung eines jeden Trägermaterials ist dabei von seinem verfügbaren Rauminhalt in den Poren, d.h. dem spezifischen Porenvolumen, abhängig. Mit Gl. (2.3) können mit dem Porenvolumen der Trägermaterialien (Tabelle 5.1) die zugehörigen IL-Porenfüllgrade  $\alpha_{\text{IL}}$  (bei 25 °C) berechnet werden.

Wird eine würfelförmige Geometrie eines IL-Ionenpaares unterstellt, so kann dessen Kantenlänge  $s_{\text{IL}}$  mit Gl. (5.3) und der planare Flächenbedarf  $A_{\text{IP}}$  mit Gl. (5.4) bestimmt werden:

$$s_{\text{IL}} = \left( \frac{M_{\text{IL}}}{\rho_{\text{IL}} N_{\text{A}}} \right)^{1/3} \quad (5.3)$$

$$A_{\text{IP}} = s_{\text{IL}}^2 = \left( \frac{M_{\text{IL}}}{\rho_{\text{IL}} N_{\text{A}}} \right)^{2/3} \quad (5.4)$$

Hierbei ist  $N_{\text{A}}$  die Avogadro-Konstante und  $M_{\text{IL}}$  die molare Masse der IL. Für [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] ( $M_{\text{IL}} = 206,3 \text{ g mol}^{-1}$ ) ergibt sich (bei 25 °C) ein planarer Flächenbedarf eines Ionenpaares  $A_{\text{IP}}$  von  $0,42 \text{ nm}^2$  und eine Kantenlänge  $s_{\text{IL}}$  von  $0,65 \text{ nm}$ .

Anschließend kann über den planaren Flächenbedarf  $A_{\text{IP}}$  die mittlere Anzahl an Lagen der ionischen Flüssigkeit auf der Trägeroberfläche bestimmt werden:

$$N_{\text{IL}} = \frac{\theta N_{\text{A}} A_{\text{IP}}}{a_{\text{BET}} M_{\text{IL}}} \quad (5.5)$$

Dabei ist  $a_{\text{BET}}$  die spezifische BET-Oberfläche des unbeschichteten Kieselgelträgers in  $\text{m}^2 \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ .

Die Fixierung der IL-Moleküle auf den Kieselgeloberflächen findet durch Interaktion der IL mit den Hydroxylgruppen des Gels, vornehmlich durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, statt (Kap. 2.2.3). Infolgedessen kann mit Kenntnis der Beladung an IL und der Konzentration der Oberflächenhydroxylgruppen (Tabelle 5.1) die mittlere Anzahl an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]-Ionenpaaren, die pro Hydroxylgruppe gebunden sind ( $N_{\text{IP/OH}}$ ), berechnet werden:

$$N_{\text{IP/OH}} = \frac{\theta}{c_{\text{OH}} M_{\text{IL}}} \quad (5.6)$$

Tabelle 5.3 ordnet den hergestellten Kombinationen aus Trägermaterial und IL-Beladungen die berechneten Porenfüllgrade an IL  $\alpha_{\text{IL}}$  bei 25 °C, die mittlere Anzahl an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]-Lagen  $N_{\text{IL}}$  und die mittlere Anzahl an Ionenpaaren pro Oberflächenhydroxylgruppe  $N_{\text{IP/OH}}$  des jeweiligen Kieselgels zu.

Tabelle 5.3: Charakteristische Daten der hergestellten SILP-Materialien: IL-Massenbeladung  $\theta$  (Unsicherheit:  $\pm 0,01$ ), berechneter IL-Porenfüllgrad  $\alpha_{IL}$  (bei 25 °C), mittlere Anzahl an Lagen an geträgerter IL  $N_{IL}$  und mittlere Anzahl an IL-Ionenpaaren gebunden pro Oberflächenhydroxylgruppe  $N_{IP/OH}$ .

Beladung $\theta$ [kg <sub>IL</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup> ]	Kieselgel 60 (KG 60)			Kieselgel 90 (KG 90)			Kieselgel 150 (KG 150)		
	$\alpha_{IL}$ [%]	$N_{IL}$	$N_{IP/OH}$	$\alpha_{IL}$ [%]	$N_{IL}$	$N_{IP/OH}$	$\alpha_{IL}$ [%]	$N_{IL}$	$N_{IP/OH}$
0,11	-	-	-	10	0,4	0,3	-	-	-
0,32	41	0,9	0,6	30	1,0	0,8	23	1,4	1,2
0,53	66	1,4	1,0	50	1,7	1,4	39	2,2	1,9
0,80	-	-	-	75	2,6	2,1	58	3,4	2,9
1,03	-	-	-	-	-	-	75	4,4	3,7
1,17	-	-	-	-	-	-	85	5,0	4,2

Aufgrund der verschiedenen spezifischen Oberflächen ( $a_{BET}$ ) besitzen die verwendeten Kieselgel-träger bei gleichen imprägnierten IL-Beladungen  $\theta$  eine unterschiedliche Anzahl von IL-Lagen  $N_{IL}$  und gebundenen Ionenpaaren pro Hydroxylgruppe  $N_{IP/OH}$ . Auch die erforderliche Menge an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] für die Bildung einer Monolage auf den verschiedenen Trägern variiert dadurch deutlich; werden mit Gl. (5.5) die für eine Monolagenbelegung ( $N_{IL} = 1$ ) erforderlichen IL-Beladungen  $\theta_M$  der Kieselgele bestimmt, ergibt sich (jeweils in kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>)  $\theta_{M,KG60} = 0,38$  für KG 60,  $\theta_{M,KG90} = 0,31$  für KG 90 und  $\theta_{M,KG150} = 0,24$  für KG 150. Über die Beziehung der IL-Beladung und des Porenfüllgrades entsprechend Gl. (2.3) können dann die zur Monolage korrelierenden Füllgrade  $\alpha_{IL,M,KG60} = 0,47$  für KG 60,  $\alpha_{IL,M,KG90} = 0,29$  für KG 90 und  $\alpha_{IL,M,KG150} = 0,17$  für KG 150 berechnet werden.

#### Charakterisierung von SILP-Materialien anhand der Elementaranalyse

Die analytische Quantifizierung der immobilisierten Menge an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] ist essentiell, um die Probenherstellung sowie die Verteilung der IL auf dem Träger zu überprüfen. Hierzu wurde von Palomar et al. eine analytische Methode mittels Elementaranalyse angeregt [237], da aufgrund des in Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten enthaltenen Stickstoffs ein linearer Zusammenhang zwischen dem prozentualen Massenanteil an Stickstoff und der Menge an imprägnierter IL auf dem Träger besteht. Lemus et al. erweiterten das Verfahren auf verschiedene Trägermaterialien und entdeckten, dass auf diese Weise die Massenbeladung an (Imidazolium-basierten) ILs vollkommen unabhängig von der Struktur und der chemischen Beschaffenheit des Trägers analysiert werden kann [29]. In dieser Arbeit wurde zunächst die elementare Zusammensetzung von reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] hinsichtlich der Massenanteile an Stickstoff ( $N$ ) und Schwefel ( $S$ ) gemessen: ( $N$ )<sub>IL</sub> = 13,4 Gew.-%, ( $S$ )<sub>IL</sub> = 15,5 Gew.-%. Die erhaltenen Werte zeigen eine exzellente Übereinstimmung mit den aus der Stöchiometrie berechneten theoretischen Massenanteilen (Annahme einer absolut reinen Verbindung): ( $N$ )<sub>st</sub> = 13,6 Gew.-%, ( $S$ )<sub>st</sub> = 15,5 Gew.-%.



Nachfolgend wurden die hergestellten SILP-Materialien (Tabelle 5.3) in der Elementaranalyse vermessen; die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

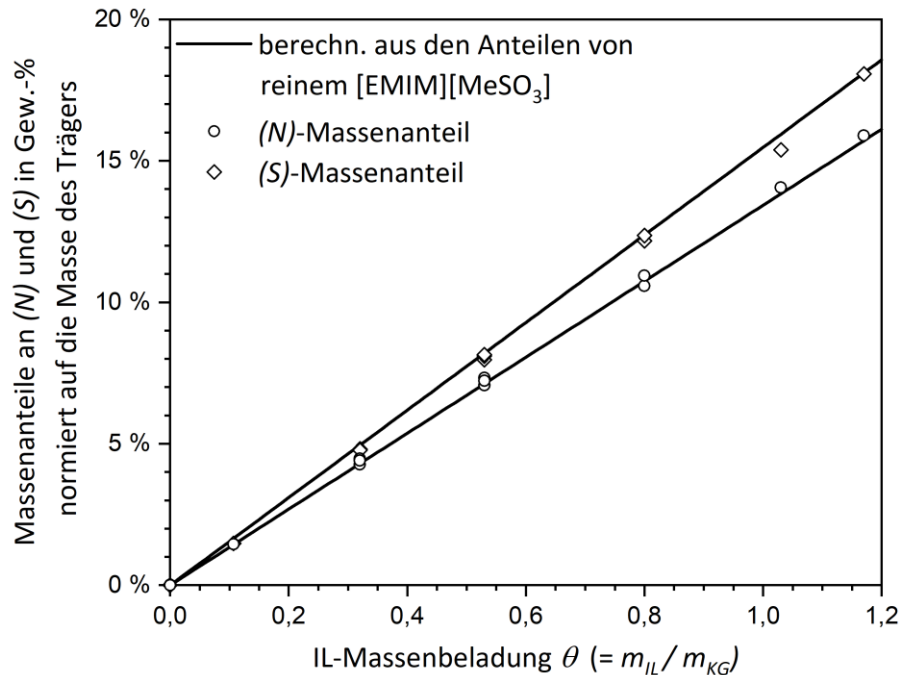


Abbildung 5.2: Prozentualer Massenanteil an Stickstoff ( $N$ ) und Schwefel ( $S$ ) der hergestellten SILP-Materialien, normiert auf die jeweilige Masse des unbeschichteten Trägers. Die durchgezogene Linie repräsentiert die erwarteten Massenanteile berechnet aus den gemessenen Anteilen ( $(N)_{IL}$ ,  $(S)_{IL}$ ) in reinem  $[EMIM][MeSO_3]$ .

Sämtliche Proben mit der geträgerten IL bestätigen den linearen Zusammenhang zwischen der Massenbeladung an  $[EMIM][MeSO_3]$  und den IL-spezifischen Massenanteilen an Stickstoff und Schwefel. Darüber hinaus stimmen die gemessenen Anteile mit hoher Genauigkeit mit den erwarteten Werten, berechnet aus den Anteilen von reinem  $[EMIM][MeSO_3]$ , überein. Ein Vergleich der Einzelmessungen einer spezifischen Probe zeigt nur sehr geringe mittlere absolute Abweichungen:  $< 0,3$  Gew.-% für ( $N$ ) und  $< 0,6$  Gew.-% für ( $S$ ) (Probeneinwaagen: 2 – 3 mg). Auch für die Proben gleicher IL-Beladungen  $\theta$  auf den unterschiedlichen Trägermaterialien zeigen sich nur geringe (mittlere) absolute Abweichungen:  $< 0,2$  Gew.-% für ( $N$ ),  $< 0,1$  Gew.-% für ( $S$ ). Es kann daher von einer gleichmäßigen Verteilung der IL  $[EMIM][MeSO_3]$  auf den Kieselgelträgermaterialien, unabhängig von deren Struktur, ausgegangen werden. So erweist sich die Elementaranalyse als adäquate und einfache Methode zur Quantifizierung der auf dem Trägermaterial immobilisierten  $[EMIM][MeSO_3]$ -Menge. Mit Kenntnis der spezifischen Porenvolumina der reinen Träger (Tabelle 5.1) und der Annahme, dass die IL in den Poren des Trägers im Bulk-Zustand vorliegt, kann aus den Massenanteilen ( $N$ ,  $S$ ) des reinen  $[EMIM][MeSO_3]$  und den IL-Massenbeladungen  $\theta$  der SILP-Materialien deren Porenfüllgrad an IL  $\alpha_{IL}$  (bei 25 °C) berechnet werden. Die auf diese Weise ermittelten Werte stimmen gut mit den Erwartungswerten in Tabelle 5.3 überein (Anhang A.2, Abbildung A2.5). Die maximalen Abweichungen der Werte liegen dabei bei etwa  $\pm 5$  % für die Berechnung aus dem Stickstoffanteil und bei  $\pm 10$  % bei Verwendung des Schwefelanteils.

### Charakterisierung der SILP-Materialien mit Stickstoffphysisorption

Die Analyse geträgerter ionischer Flüssigkeiten auf Basis ihrer Stickstoffphysisorptionsisothermen ist eine verbreitete Methode, um zusätzlich zur imprägnierten Menge und Verteilung der IL Einsicht in die Struktur der SILP-Materialien zu erhalten. Im Verlauf dieser Messmethode werden die Proben relativ schnell auf  $-196\text{ °C}$  ( $77\text{ K}$ ) heruntergekühlt, sodass sich die IL weit unterhalb ihres Schmelzpunktes befindet. Dies hat Konsequenzen für das Verhalten der geträgerten IL, wie im Folgenden diskutiert wird. Abbildung 5.3 (oben) zeigt die berechnete Dichte von  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  bei der Messtemperatur von  $-196\text{ °C}$  als Funktion der mittleren Anzahl an IL-Lagen auf der Trägeroberfläche. Die Berechnung basiert auf dem (verbleibenden) Porenvolumen des jeweiligen SILP-Materials, das mit der BJH-Auswertung bestimmt wurde. Dazu sind in Abbildung 5.3 (unten) die Verhältnisse der aus dem BJH-Porenvolumen bestimmten IL-Porenfüllgrade und der theoretisch berechneten IL-Porenfüllgrade der SILP-Materialien unter der Annahme, dass die Bulk-Dichte bei  $25\text{ °C}$  (Tabelle 5.3) verwendet werden kann, aufgetragen.

Ein ergänzendes Paritätsdiagramm der experimentell bestimmten und berechneten Porenfüllgrade ist im Anhang A.2 (Abbildung A2.6) dargestellt. Im Gegensatz zur Untersuchung mittels Elementaranalyse zeigt sich bei dieser Methode eine Abhängigkeit von der Morphologie des Trägermaterials. Trotz identischer Massenbeladungen an  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  ( $\text{kg}_{\text{IL}}\text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) kommt es aufgrund der verschiedenen spezifischen Oberflächen zu unterschiedlichen Schichtdicken der immobilisierten ionischen Flüssigkeit. Insbesondere große spezifische Trägeroberflächen führen zu geringen IL-Schichtdicken und/oder einer unvollständigen Belegung der Oberfläche. Im Bereich der Monolage an ionischer Flüssigkeit (0 bis 2 Lagen, Abbildung 5.3, oben) weist die IL  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  eine signifikant höhere Dichte als im Bulk-Zustand auf. Das bedeutet, dass die IL an den Porenwänden weniger Volumen belegt als in der Bulk-Phase und somit die (experimentell) ermittelten Porenfüllgrade in diesem Bereich deutlich unter den erwarteten Werten liegen (Abbildung 5.3, unten). Für  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  konnte die Feststoffdichte (bei  $-196\text{ °C}$ ) mit der Helium-Methode (Kap. 4.3) zu ungefähr  $1500\text{ kg m}^{-3}$  bestimmt werden (Hinweis: Dieser Wert besitzt eine relativ hohe Unsicherheit, da bei  $-196\text{ °C}$  die Aufnahme eines Kalibrierpunktes nicht möglich war und eine teilweise Adsorption des Heliums nicht ausgeschlossen werden kann.) Ye zeigte, dass die Feststoffdichte von ILs über eine einfache Korrelation aus der Flüssigkeitsdichte bei Raumtemperatur abgeschätzt werden kann [238]; für  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  ergibt diese Abschätzung eine Feststoffdichte von ca.  $1410\text{ kg m}^{-3}$ . Wie aus Abbildung 5.3 (oben) entnommen werden kann, sind beide Werte nicht geeignet, um das Verhalten bzw. die Dichte der geträgerten IL  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  im Bereich der Monolage zu beschreiben. Das deutet darauf hin, dass die IL nicht einfach im gefrorenen Zustand bzw. als Feststoff vorliegt. Wie bereits in Kap. 2.2.3 erläutert, können die physikochemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten, immobilisiert auf Trägeroberflächen, signifikant vom Bulk-Verhalten abweichen, wenn die IL-Moleküle durch den direkten Kontakt mit der Oberfläche wechselwirken.

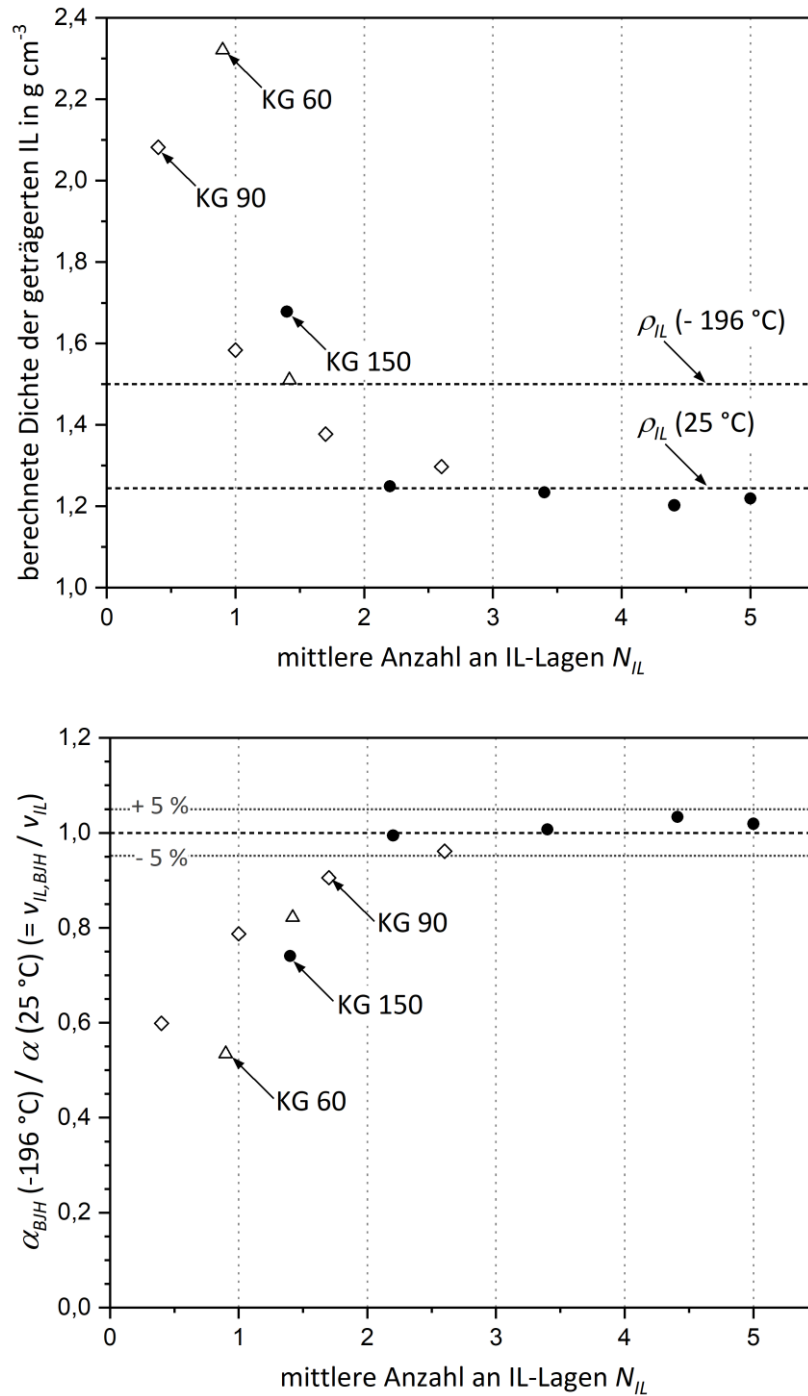


Abbildung 5.3: oben: Die aus dem BJH-Porenvolumen berechnete Dichte der geträgerten ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] als Funktion der mittleren Anzahl an IL-Lagen auf der Trägeroberfläche. Zusätzlich sind die gemessenen Dichten von reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] in flüssiger Phase bei  $25^\circ\text{C}$  und in fester Phase bei  $-196^\circ\text{C}$  markiert. unten: Verhältnisse der aus dem BJH-Porenvolumen bestimmten Porenfüllgrade im Vergleich zu den erwarteten Porenfüllgraden bei  $25^\circ\text{C}$  mit Annahme von Bulk-Dichte der geträgerten IL als Funktion der mittleren Anzahl an IL-Lagen.

Zahlreiche molekulardynamische Simulationen kamen zu dem Ergebnis, dass die Wechselwirkungen mit der Trägeroberfläche zu einer kompakten räumlichen Anordnung der IL-Moleküle in der Kontaktschicht mit verminderter Bewegungsfreiheit führen (Struktur-Dynamik-Beziehung). Die

Eigenschaften der geträgerten IL sollten dann entsprechend dem sogenannten Two-Population-Modell als Überlagerung aus einem Anteil der in der Kontaktschicht mit der Trägeroberfläche interagierenden Moleküle, deren Eigenschaften vom Bulk-Verhalten abweichen, und eines Anteils der Moleküle außerhalb der Grenzflächenschicht mit Bulk-Eigenschaften betrachtet werden (Kap. 2.2.3). Dabei ist die Anzahl der IL-Moleküle in der Kontaktschicht direkt proportional zur spezifischen Oberfläche des Trägermaterials, wodurch insbesondere für große Trägeroberflächen beträchtliche Abweichungen vom Bulk-Verhalten für die geträgerte IL auftreten können. Folglich besitzen die SILP-Materialien mit dem Trägermaterial Kieselgel 60 bis zu hohen Beladungen von z.B.  $0,53 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  ( $\alpha_{\text{IL}} = 66 \%$ ) kleine Schichtdicken im Bereich der Monolage ( $N_{\text{IL}} < 2$  Lagen). Im direkten Vergleich mit den Proben an gleichen IL-Beladungen auf Kieselgel 90 und Kieselgel 150 zeigt daher das Kieselgel 60 den größten Einfluss der Trägeroberfläche auf die Eigenschaften der geträgerten ionischen Flüssigkeit. Der Abbildung 5.3 kann entnommen werden, dass der Beitrag der Kontaktschicht einen signifikanten Einfluss auf das IL-Volumen in den Poren besitzt, bis die Oberfläche im Mittel mit zwei Lagen an Molekülen der IL belegt ist. Für eine höhere Anzahl an (Multi-)Lagen stimmt die Dichte und somit das Volumen der IL mit den Werten in Bulk-Zustand bei  $25^\circ\text{C}$  überein. Dementsprechend geben dann die aus dem spezifischen Porenvolumen der SILP-Materialien berechneten IL-Porenfüllgrade die Erwartungswerte aus Tabelle 5.3 wieder. In diesem Fall erscheint die Analyse des BJH-Porenvolumens aus den  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen als geeignete Methode zur Bestimmung des IL-Porenfüllgrads der SILP-Systeme bei Raumtemperatur (bzw.  $25^\circ\text{C}$ ) mit einer Ungenauigkeit kleiner  $5\%$ , obwohl die Messtemperatur der  $\text{N}_2$ -Physisorption um  $221^\circ\text{C}$  tiefer liegt. Dieses Phänomen kann damit erklärt werden, dass durch das ziemlich rapide Abkühlen der Proben beim Eintauchen in flüssigen Stickstoff während der Messprozedur die äußersten IL-Lagen fast schlagartig erstarren. Infolgedessen kristallisiert die imprägnierte IL-Menge von außen nach innen und die Volumenkontraktion des Gefriervorgangs führt zu Hohlräumen, die von der äußersten gefrorenen Schicht umschlossen werden. Diese Hohlräume sind folglich für die Moleküle des Stickstoffmessgases nicht zugänglich. Das führt dazu, dass die  $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen bei  $-196^\circ\text{C}$  eine Art Momentaufnahme der Struktur der SILP-Materialien bei Raumtemperatur darstellen.

Mit Kenntnis der vorliegenden IL-Dichten (Abbildung 5.3) können die SILP-Proben herangezogen werden, um die lokale Verteilung der eingebrachten Menge an  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  im Trägerporensystem zu untersuchen. Zunächst wird es in der Literatur empfohlen, die Analyse der BJH-Porenradienverteilungen sowohl für den Adsorptionsast als auch für den Desorptionsast durchzuführen [178]. Die Auswertung des Desorptionsastes bildet die wahre Porenstruktur poröser Festkörper ab, wenn diese als eine Ansammlung unabhängiger zylindrischer Poren betrachtet werden kann. Dann befindet sich der Verdampfungsvorgang des flüssigkeitsähnlichen  $\text{N}_2$ -Kondensats aus den Kapillaren (Poren) während der Desorption näher am thermodynamischen Gleichgewicht als die Adsorption (Kap. 2.3.1), weshalb die Desorption meist bevorzugt zur Bestimmung der Porenradienverteilung angewendet wird [172,178]. In komplexeren Porenstrukturen mit starken Vernetzungsgraden, wie es für die verwendeten hochporösen Kieselgele ( $\varepsilon_{\text{P},0}$  von 0,59 bis 0,71) an-

zunehmen ist, können Netzwerkeffekte und Porenverblockung aufgrund von Flaschenhalsporen ein unzutreffendes Abbild der Porenstruktur vermitteln [172,178,181]. Unter diesen Umständen wird die Analyse des Desorptionsastes von der Entleerung der kleinsten Poren und der Flaschenhalse dominiert, was in der Regel zu einer schmalen Verteilung und der Erfassung der jeweils kleinsten Porengrößen bzw. der Flaschenhalse führt. Kurz gesagt, unterscheidet sich die Porengrößenverteilung einer Probe für die Auswertung des Adsorptionsastes signifikant von der des Desorptionsastes, so vermittelt die Auswertung des Adsorptionsastes einen besseren Eindruck der realen Porenstruktur [181]. Es zeigt sich, dass das Kieselgel 60 und das Kieselgel 150 sowie deren Beschichtungen mit IL erkennbare Abweichungen zwischen den aus der Adsorption und der Desorption bestimmten Porenradienverteilungen aufweisen. Demzufolge besitzen diese Porensysteme Engstellen und Netzwerkeffekte in kleinem Ausmaß, die jedoch bereits in den unbeschichteten Kieselgelen vorhanden sind. Kieselgel 90 zeigt die beste Übereinstimmung beider Porenradienverteilungen, woraus folgt, dass dieses das homogenste Porensystem der verwendeten Trägermaterialien besitzt. Das Kieselgel 90 wird deshalb im Folgenden für die Analyse der lokalen Verteilung der IL in Abhängigkeit der Beladung  $\theta$  auf dem Trägermaterial herangezogen. Zunächst sind in Abbildung 5.4 die gemessenen kumulativen Porenvolumen und Oberflächen von reinem Kieselgel 90 ( $\theta = 0$ ) und seiner beschichteten Systeme mit IL-Beladungen  $\theta$  von 0,11 bis 0,80 ( $\text{kg}_{\text{IL}} \text{kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] aufgetragen.

Das unbeschichtete Kieselgel 90 ( $\theta = 0$ ) zeigt eine für mesoporöse Stoffe typische Verteilung der Porenradien im Bereich von 3 bis 20 nm [239]. Mit zunehmender Menge an eingebrachter IL verringert sich das Porenvolumen sowie der Porendurchmesser kontinuierlich; ab einer Beladung von  $\theta = 0,32$  werden sukzessive die kleinsten Poren vollständig gefüllt. Im Zusammenhang mit der Verringerung des Porenvolumens wird für SILPs häufig auf die (drastische) Abnahme der mit der BET-Methode ermittelten spezifischen Oberfläche hingewiesen [12,29,31,33,240]. Ein abnehmender Verlauf der Porenoberfläche mit steigender Beladung an IL erscheint zunächst einleuchtend, jedoch zeigt bei der Verwendung von Stickstoff als Adsorptiv das Verhältnis von Porenvolumen zu Oberfläche mit steigendem IL-Porenfüllgrad keine physikalische Konsistenz. Die BET-Oberfläche wird in größerem Ausmaß kleiner als das Porenvolumen. Die Berechnung des mittleren (zylindrischen) Porendurchmessers über  $d_{\text{Pore},\theta} = 4 v_{\text{Pore},\theta} / a_{\text{BET}}$  führt für SILPs dann zu einem ansteigenden Verlauf des mittleren Porendurchmessers mit steigender Beladung an IL (Anhang A.2, Abbildung A2.7). So ergibt sich für die geträgerte ionische Flüssigkeit mit einer IL-Beladung von  $\theta = 0,80$  ( $\text{kg}_{\text{IL}} \text{kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) auf Kieselgel 90 ein mittlerer Porendurchmesser von  $d_{\text{Pore},0,80} = 13,3$  nm; dies steht im Widerspruch mit den bisherigen Erkenntnissen. Zum einen zeigt die BJH-Auswertung des kumulativen Porenvolumens, dass es für  $\theta = 0,80$  keine nennenswerte Anzahl von Poren mit Durchmessern größer als 10 nm mehr gibt (Abbildung 5.4, links), zum anderen ist bereits im unbeschichteten Kieselgel 90 nur ein kleiner Anteil von Poren mit diesem Durchmesser vorhanden. Der Effekt der unterschätzten BET-Oberfläche geht mit einer Abnahme der BET-Konstante  $C_{\text{BET}}$  mit 114 für das reine Kieselgel 90 auf kleiner 50 für die SILP-Materialien einher (Anhang A.2, Abbildung A2.7). Der  $C_{\text{BET}}$ -Wert ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen dem Adsorptiv Stickstoff

und der Probenoberfläche, wobei ein hoher Wert für polare und ein niedriger Wert für apolare Oberflächen auftritt. Der niedrige  $C_{BET}$ -Wert für die SILP-Systeme ist für die Unterschätzung der BET-Fläche verantwortlich, wie im Folgenden ausgeführt wird.

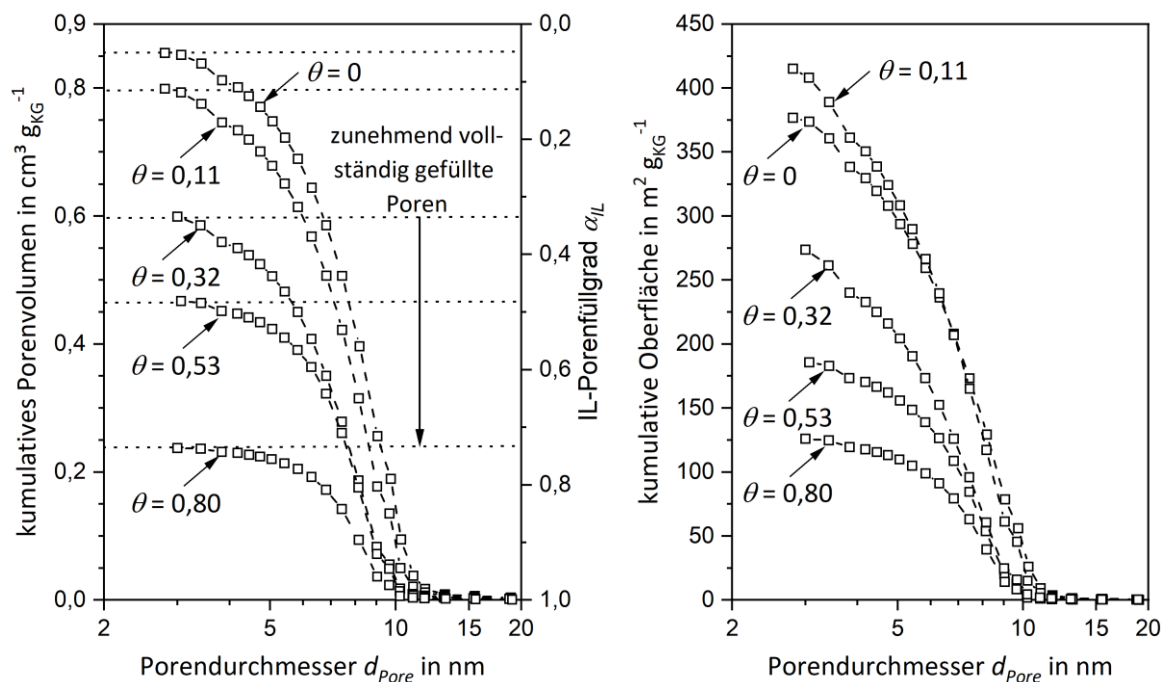


Abbildung 5.4: links: Einfluss der Beladung an IL auf die Porenradienverteilung des kumulativen (BJH-)Porenvolumen des Kieselgel 90 bzw. dessen SILP-Systeme und der daraus bestimmte IL-Porenfüllgrad (bei  $-196^\circ\text{C}$ ). rechts: Einfluss der IL-Beladung auf die kumulative (BET-)Oberfläche. Die Auswertungen erfolgten aus dem Desorptionsast der  $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Orientierung und bilden keinen physikalischen Zusammenhang ab.

Die Bestimmung verlässlicher Oberflächen mit dem BET-Modell durch Stickstoffphysisorption basiert auf  $C_{BET}$ -Werten im Bereich von 50 bis 200 [241], da nur für diesen Wertebereich der per Konvention festgelegte Platzbedarf eines Stickstoffmoleküls auf der Oberfläche von  $0,162 \text{ nm}^2$  gilt und eine klare Abgrenzung zwischen Monolage und Multilagen besteht. Durch das permanente Quadrupolmoment der  $\text{N}_2$ -Moleküle ist ihre Orientierung bzw. ihr Platzbedarf abhängig von der spezifischen Interaktion mit der Oberfläche [242]. Bei der chemischen Modifizierung von Silica-Oberflächen, also der Belegung der Oberfläche mit einer anderen chemischen Substanz, zeigt sich grundsätzlich eine Reduktion des  $C_{BET}$ -Wertes [243], da es zu einer Passivierung der Oberfläche durch Abdeckung bzw. Ladungskompensation der polaren Hydroxylgruppen kommt. Der Wert von  $0,162 \text{ nm}^2$  für den Platzbedarf der Stickstoffmoleküle auf der Oberfläche sollte dann nicht bedenkenlos herangezogen werden [242]. Jelinek et al. führten an, dass für modifizierte Silica-Oberflächen ein spezifischer Platzbedarf des  $\text{N}_2$ -Moleküls in Abhängigkeit der chemischen Art der immobilisierten Substanz berücksichtigt werden sollte [244]. Für apolare Oberflächen mit  $C_{BET}$ -Werten kleiner 50 zeigen sich in der Literatur für den Platzbedarfs des  $\text{N}_2$ -Moleküls Werte von bis zu  $0,22 \text{ nm}^2$  [181,241,245]. In dieser Arbeit wird für die Einschätzung der Oberflächen der SILP-Materialien ein einfacher Korrekturansatz gewählt: Da der exakte Platzbedarf eines  $\text{N}_2$ -Moleküls

auf der imprägnierten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei -196 °C (bis heute) nicht bekannt ist, wird ein sinnvoller Schätzwert von 0,2 nm<sup>2</sup> angenommen. Dann kann über ein einfaches Verhältnis (0,20/0,162) eine korrigierte BET-Fläche ermittelt werden [242]. Mit dieser Annahme wird der widersprüchliche Anstieg des mittleren Porendurchmessers der SILP-Materialien überwiegend kompensiert (Anhang A.2, Abbildung A2.7) und die stark unterschätzte BET-Oberfläche in einen Wert überführt, der näher an den realen Verhältnissen liegt. In Abbildung 5.4 (rechts) wurden die relativen Verläufe der Porenradienverteilungen für die SILPs auf ihre korrigierten BET-Flächen bezogen. Für die kleinste IL-Beladung  $\theta = 0,11$ , für die die Schichtdicke deutlich unterhalb der Monolage liegt (Tabelle 5.3), zeigt sich mit diesem Vorgehen zunächst ein leichter Anstieg der Oberfläche durch die Erhöhung der Oberflächenrauheit. Dieser Effekt wurde von Trens et al. für sehr kleine imprägnierte Substanzmengen erwartet [242]. Mit weiter zunehmender IL-Beladung werden die Poren sukzessive mit IL aufgefüllt und dadurch ihre innere Fläche kontinuierlich verringert.

Heym [12] zeigte, dass der gleichmäßige Beschichtungsvorgang einer Trägeroberfläche mit IL bis zur Monolagenbedeckung mit einem einfachen Beschichtungsmodell nachgestellt werden kann. Für IL-Beladungen oberhalb der Monolage verliert dieses Modell jedoch seine Gültigkeit, da es zum einen die Krümmung der Poren sowie zum anderen die vollständige Füllung der kleinsten Poren nicht berücksichtigt [33]. Für eine Analyse mit erweiterter Gültigkeit für höhere IL-Beladungen  $\theta$  wurde daher ein Befüllungsmodell erarbeitet: In einem ersten Schritt wird von einer Gleichverteilung der IL über das gesamte Trägermaterial ausgegangen, wobei die IL als Kontinuum betrachtet wird. Der von einem Poreninkrement des Trägermaterials aufgenommene Anteil an IL entspricht dem Volumenanteil des jeweiligen Poreninkrements am gesamten Porenvolumen; d.h. entspricht das Volumen einer (unbeschichteten) Pore 1 % des Gesamtporenvolumens, so nimmt diese auch im Verhältnis 1 % des Volumens bzw. der Masse an IL auf. Somit gilt für jedes Poreninkrement (Index  $i$ ) der SILP-Materialien (mit einer IL-Beladung  $\theta$ ) und ihren jeweiligen Größen vor der Beschichtung (Index 0):

$$v_{Pore,IL,i} = v_{Pore,0,i} - v_{IL,i} = v_{Pore,0,i} - \left( \frac{v_{Pore,0,i} \theta}{v_{Pore,0} \rho_{IL}} \right) \quad (5.7)$$

Hier entspricht  $\rho_{IL}$  den jeweiligen ermittelten Werten der Dichte des geträgerten [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei -196 °C (Abbildung 5.3, oben). Der zugehörige reduzierte Porendurchmesser nach der Nass-imprägnierung mit IL entspricht dann dem inneren Durchmesser des gebildeten IL-Hohlzylinders (Abbildung 5.5):

$$d_{Pore,IL,i} = \sqrt{d_{Pore,0,i}^2 - \frac{v_{IL,i}}{v_{Pore,0,i}} d_{Pore,0,i}^2} \quad (5.8)$$

Für die Oberfläche eines Poreninkrements gilt dann:

$$a_{Pore,IL,i} = \frac{4 v_{Pore,0,i}}{d_{Pore,0,i}^2} d_{Pore,IL,i} \quad (5.9)$$

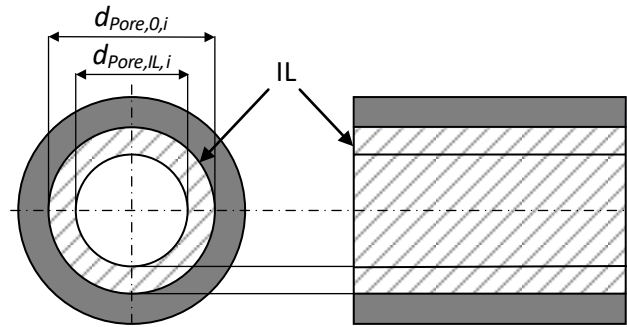


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung eines Poreninkrements im Befüllungsmodell.

Mit den Gleichungen (5.7) bis (5.9) können aus der Messung des kumulativen Porenvolumens und der kumulativen Oberfläche von reinem Kieselgel 90 die Verläufe für die SILP-Systeme berechnet werden. Die kumulativen Werte für das Porenvolumen und die BET-Oberfläche der SILP-Materialien werden dabei durch Summation der entsprechenden inkrementellen Werte erhalten. Die berechneten Verläufe sind mit den aus der  $N_2$ -Physisorption erhaltenen Messwerten in Abbildung 5.6 dargestellt.

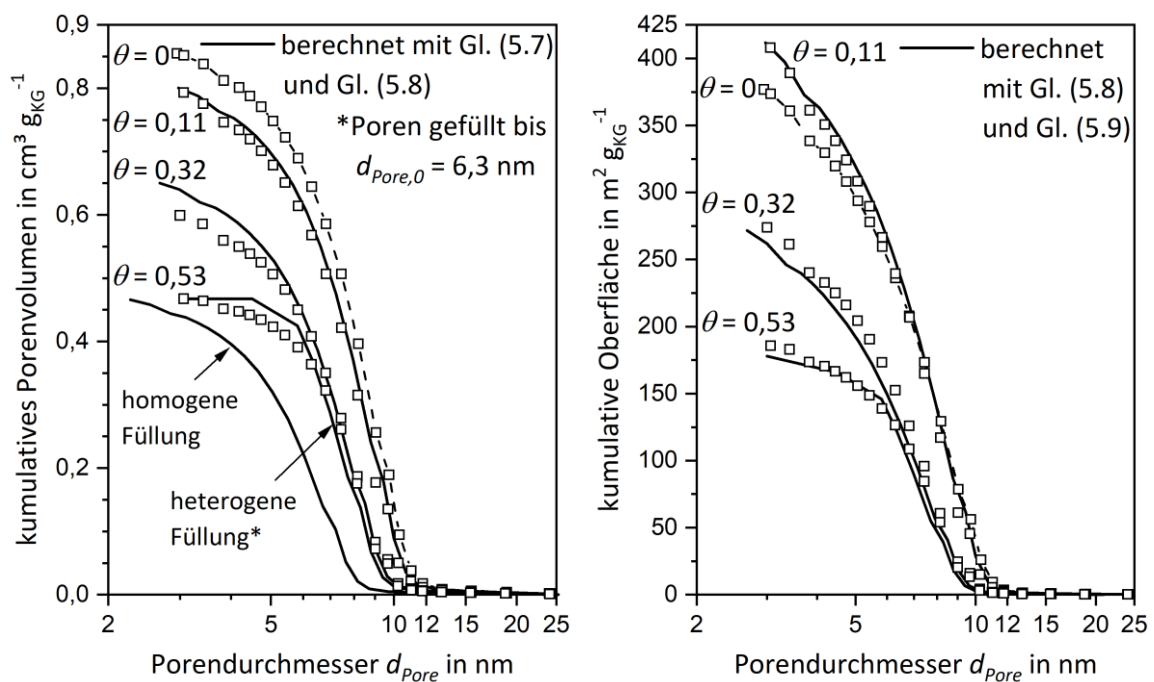


Abbildung 5.6: Messwerte (Quadrate) des kumulativen (BJH-)Porenvolumens (links) und der kumulativen BET-Oberfläche (rechts) für das reine Kieselgel 90 ( $\theta = 0$ ) und seinen Beschichtungen mit den IL-Beladungen  $\theta$  sowie die berechneten Verläufe (Linie) der SILP-Materialien, erhalten durch Summation der entsprechenden Volumeninkremente aus Gl. (5.7) bzw. der Flächeninkremente aus Gl. (5.9) und den Porendurchmessern gemäß Gl. (5.8).



Für die SILP-Systeme mit Beladungen an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] von 0,11 g<sub>IL</sub> g<sub>KG</sub><sup>-1</sup> ( $N_{IL} = 0,4$ ) und 0,32 ( $N_{IL} = 1,0$ ) werden die Verläufe sowohl für das kumulative Porenvolumen als auch die kumulative Oberfläche mit guter Genauigkeit abgebildet. Zur Abbildung der BET-Oberfläche wurden die Oberflächeninkremente der Poren auf die jeweilige (BET-)Oberfläche der Probe skaliert.

Für die Proben mit IL-Beladungen  $\theta$  von 0,11 und 0,32 ist die Trägeroberfläche nur teilweise oder nahe der Monolage bedeckt. In Übereinstimmung mit dem Beschichtungsmodell bestätigt sich eine homogene Verteilung der eingebrachten Menge an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] im Porensystem von Kieselgel 90, die mit den Gleichungen (5.7) bis (5.9) in guter Genauigkeit vorausbestimmt werden kann. Für die Probe mit einer IL-Beladung von 0,53 zeigt sich eine eher heterogene Verteilung, d.h. der mit den Gleichungen (5.7) und (5.8) errechnete Verlauf des kumulativen Porenvolumens ist zu kleineren Poren verschoben. Das bedeutet die Berechnung sagt eine höhere Anzahl von (noch) zugänglichen Poren mit kleinen Durchmessern voraus, als über die Messung tatsächlich nachgewiesen werden kann (Abbildung 5.6, links). Daraus erschließt sich, dass die SILP-Materialien für Mengen an IL, die über die Bildung einer Monolage auf der Trägeroberfläche hinausgehen, eine größere Affinität für die sukzessive Füllung der kleinsten Poren aufweisen als für einen weiteren gleichmäßigen Aufbau von IL-Multilagen. Dieses hierarchische Füllverhalten poröser Trägermaterialien mit IL aufgrund der Kapillarkräfte wurde bereits von mehreren Autoren beobachtet und scheint unabhängig von der chemischen Beschaffenheit der Trägeroberfläche zu sein [29,33,161].

Mit folgendem Leitgedanken kann die Verteilung für  $\theta = 0,53$  g<sub>IL</sub> g<sub>KG</sub><sup>-1</sup> auf Kieselgel 90 dennoch abgebildet werden: Gemäß dem gemessenen Porenvolumen (Abbildung 5.6, links) liegen für diese Probe (fast) keine Poren mit Durchmessern kleiner als 4 nm mehr vor. Mit der mittleren Anzahl an IL-Lagen ( $N_{IL} = 1,7$ , Tabelle 5.3) und der Kantenlänge eines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]-Ionenpaares ( $s_{IL} = 0,63$  nm bei -196 °C) kann abgeschätzt werden, dass die Poren des unbeschichteten Kieselgels bis zu einem Durchmesser von etwa 6 nm komplett mit IL gefüllt sind. Der Messpunkt mit einem Porendurchmesser von 6,3 nm (bei  $\theta = 0$ ) wird daher als Grenze gewählt, d.h. dieser Wert entspricht dem Grenzradius, bis zu welchem die Poren vollständig gefüllt sind. Das kumulierte Volumen der (unbeschichteten) Poren des Kieselgel 90 bis zu einem Durchmesser von 6,3 nm entspricht 0,21 cm<sup>3</sup> g<sub>KG</sub><sup>-1</sup>, was dann folglich der dort gebundenen IL-Menge entspricht. In IL-Beladungen ausgedrückt bedeutet das, dass von den insgesamt geträgerten 0,53 g<sub>IL</sub> g<sub>KG</sub><sup>-1</sup> (0,39 cm<sup>3</sup> g<sub>KG</sub><sup>-1</sup> bei -196 °C) ein Anteil von 0,29 g<sub>IL</sub> g<sub>KG</sub><sup>-1</sup> (0,21 cm<sup>3</sup> g<sub>KG</sub><sup>-1</sup>, 55 %) die Poren kleiner als 6,3 nm vollständig füllt, während die verbleibenden 0,24 g<sub>IL</sub> g<sub>KG</sub><sup>-1</sup> (0,18 cm<sup>3</sup> g<sub>KG</sub><sup>-1</sup>, 45 %) gleichmäßig über die größeren Poren verteilt sind. Werden unter der Annahme einer Gleichverteilung der residualen Menge von 0,24 g<sub>IL</sub> g<sub>KG</sub><sup>-1</sup> in den Poren größer als 6,3 nm die Verläufe des spezifischen Porenvolumens und der Oberfläche mit den Gl. (5.7) bis (5.9) berechnet, beschreiben diese die Messungen für die geträgerte IL mit  $\theta = 0,53$  auf Kieselgel 90 sehr gut (Abbildung 5.6). Das beschriebene Beschichtungs- und Füllverhalten der geträgerten IL in Abhängigkeit der IL-Beladung ist in Abbildung 5.7 graphisch verdeutlicht.

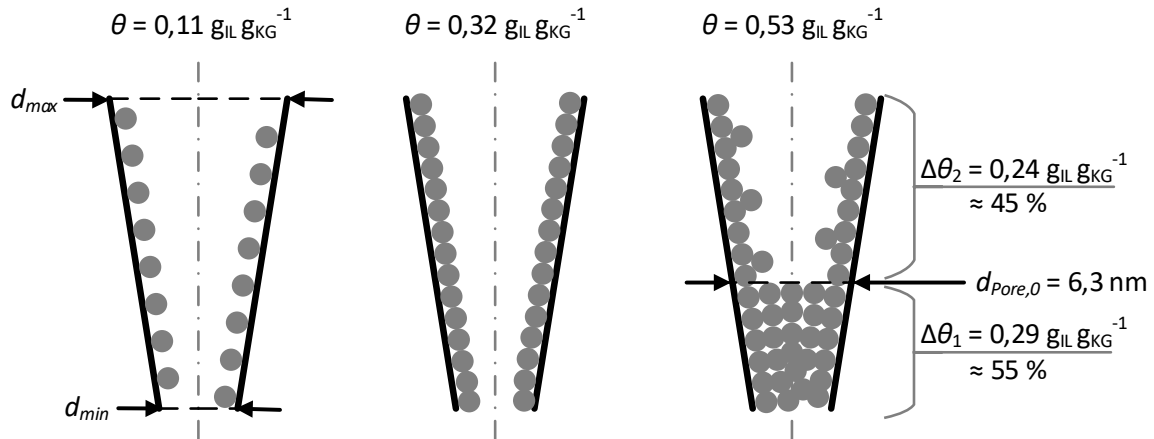


Abbildung 5.7: Füllverhalten des Porensystems von Kieselgel 90 für die Immobilisierung der ioni-schen Flüssigkeit mit Beladungen  $\theta$  von 0,11 bis 0,53  $\text{kg}_{\text{IL}} \text{kg}_{\text{KG}}^{-1}$ . Der Kegel stellt schematisch die Porenradienverteilung von unbeschichtetem Kieselgel 90 und die grauen gefüllten Kreise vereinfacht die IL-Moleküle dar.

#### Charakterisierung der SILP-Materialien mit der Helium-Methode

Um Kenntnis über die Dichte des immobilisierten  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  in den SILP-Materialien bei technisch relevanten Temperaturen zu gewinnen, wurde eine Methode entwickelt, bei der in einer kalibrierten Messzelle das nicht-zugängliche Volumen einer Probe mit dem inerten Messgas Helium bestimmt wird (Kap. 4.3). Infolgedessen kann das (noch) zugängliche Porenvolumen einer Probe unter sehr trockenen Bedingungen und bei präziser Temperierung ermittelt werden. Hinsichtlich des Einsatzes im Festbett und im Sinne einer verständlichen Darstellung sowie der besseren Vergleichbarkeit zwischen SILP-Materialien mit verschiedenen Trägermaterialien werden die erzielten Ergebnisse in Form der Partikelporosität bzw. der intrapartikulären Porosität für eine definierte IL-Beladung  $\theta$  präsentiert. Abbildung 5.8 zeigt die nach Gl. (2.4) aus den Messdaten ermittelten Werte der Partikelporosität sämtlicher Proben bei einer für die Gastrocknung relevanten Temperatur von 35 °C.

Mit der Annahme von Bulk-Dichte für die immobilisierten Mengen an  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  kann aus der Reinstoffdichte der IL  $\rho_{\text{IL}}$  (Gl. 5.1) die Partikelporosität der SILP-Materialien mit Gl. (5.10) berechnet werden:

$$\varepsilon_{P,\theta}(T) = \varepsilon_{P,0} - \frac{v_{\text{IL}}(T)}{v_{\text{KG}}} = \varepsilon_{P,0} \left( 1 - \frac{v_{\text{IL}}(T)}{v_{\text{pore},0}} \right) = \varepsilon_{P,0} \left( 1 - \frac{\theta}{\rho_{\text{IL}}(T) v_{\text{pore},0}} \right) \quad (5.10)$$

Hierbei sind  $\varepsilon_{P,0}$  die Partikelporosität ( $\theta = 0$ ),  $v_{\text{KG}}$  das spezifische Feststoffvolumen, und  $v_{\text{pore},0}$  das spezifische Porenvolumen des jeweils unbeschichteten Trägermaterials. Ausgehend davon, beschreibt in Gl. (5.10) der Ausdruck in Klammern die Änderung der Partikelporosität durch das Auffüllen des Porenvolumens mit  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  mit Bulk-Dichte; dabei steht das (Füll-)Volumen der IL in Beziehung zur jeweiligen Beladung  $\theta$  ( $= m_{\text{IL}}/m_{\text{KG}} = \rho_{\text{IL}} v_{\text{KG}}$ ). Die Ergebnisse der Korrelation sind in Abbildung 5.8 für die hergestellten SILP-Systeme im Vergleich mit deren experimentell ermittelten Werten der Partikelporosität aufgetragen.

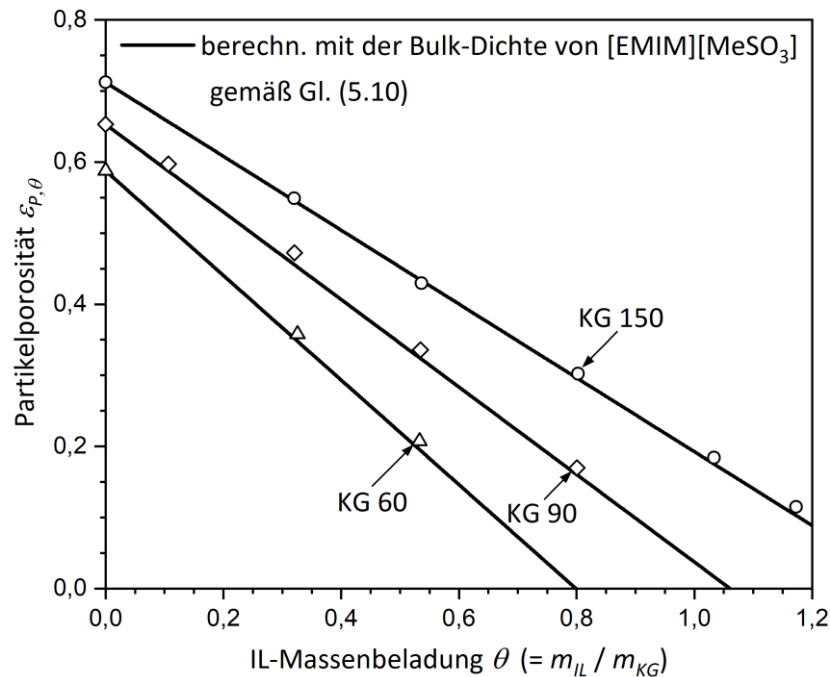


Abbildung 5.8: Intrapartikuläre Porosität bzw. Partikelporosität der reinen Kieselgele und der hergestellten Proben der geträgerten ionischen Flüssigkeit bei 35 °C. Die Punkte stellen die Messdaten dar und die durchgezogenen Linien repräsentieren die erwarteten Werte der intrapartikulären Porosität unter der Annahme von Bulk-Dichte des immobilisierten [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], gemäß Gl. (5.10).

Die durchgeführten Versuchsreihen der drei verschiedenen Kieselgele und ihren Beschichtungen mit IL-Beladungen  $\theta$  (Tabelle 5.3) bestätigen die erwartete lineare Abnahme der Partikelporosität durch die kontinuierliche Füllung der Poren mit der ionischen Flüssigkeit. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen für alle Proben die Werte der intrapartikulären Porosität mit sehr guter Genauigkeit mit den Erwartungswerten aus der Berechnung mit der Bulk-Dichte der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] gemäß Gl. (5.10) überein. Die geringfügige Abweichung der Partikelporosität aus den Helium-Messungen zu etwas höheren Werten ist vermutlich auf die kompakte Anordnung der Moleküle in der Kontaktschicht mit der Oberfläche zurückzuführen. Der resultierende Volumenexzess wird in der Modellgleichung (5.10) nicht erfasst. Dieser Effekt zeigt allerdings keinen signifikanten Einfluss, sodass er für praktische Anwendungen vernachlässigt werden kann.

Um einen möglichen Einfluss der Temperatur auf das Verhalten der geträgerten IL im Porensystem zu untersuchen, wurde für eine Reihe von SILP-Systemen die intrapartikuläre Porosität für Temperaturen von 5 bis 90 °C gemessen. Sowohl die experimentellen Ergebnisse als auch die mit Gl. (5.10) berechneten Werte sind in Abbildung 5.9 gezeigt. Es stellt sich heraus, dass das zugängliche Porenvolumen bzw. die Partikelporosität der SILP-Materialien im gesamten (untersuchten) Temperaturbereich (5 – 90 °C) mit den berechneten Werten aus Gl. (5.10) übereinstimmt. Der Einfluss der Temperatur auf die intrapartikuläre Porosität erweist sich demzufolge als vernachlässigbar; ein etwaiger Einfluss ist auf die thermische Volumenausdehnung bzw. -kontraktion des [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] im Porensystem beschränkt. Die angeführte Datenlage führt zu dem Schluss, dass die Modellgleichung (5.10) sehr gut geeignet ist, um die intrapartikuläre Porosität der SILP-

Materialien im untersuchten Bereich an IL-Beladungen und Temperaturen zu bestimmen. Es zeigt sich auch, dass mit der Annahme von Bulk-Dichte für die immobilisierte Menge an der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] der tatsächlich vorliegende Zustand mit guter Genauigkeit abgebildet wird.

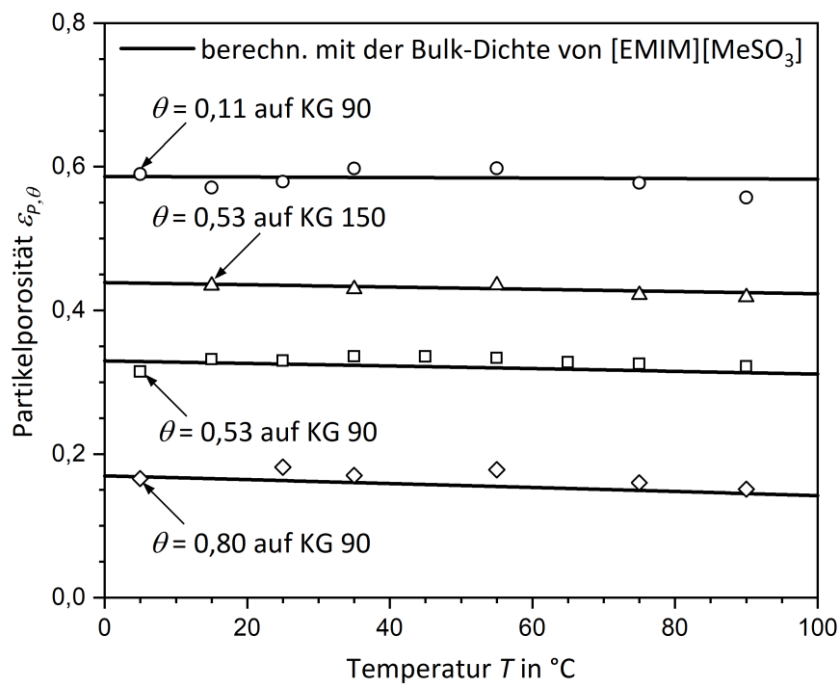


Abbildung 5.9: Einfluss der Temperatur auf die intrapartikuläre Porosität einiger SILP-Materialien im Bereich von 5 °C bis 90 °C. Die Punkte stellen die Messdaten dar und die durchgezogenen Linien repräsentieren die erwarteten Werte der intrapartikulären Porosität unter der Annahme von Bulk-Dichte der immobilisierten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], berechnet mit Gl. (5.10).

## 5.2 Sorptionsgleichgewichte von Wasserdampf (Träger, IL, SILP)

Das Gleichgewicht zwischen der Dampfphase und der aufgenommenen Phase an Wasser (auf dem Trägermaterial bzw. in der ionischen Flüssigkeit) stellt die primäre wissenschaftliche Basis für die Auswahl eines Sorbenten und für seine Prozessleistung dar [221,222]. Das Phasengleichgewicht definiert die maximale Kapazität an aufnehmbarem Wasserdampf sowie die Triebkraft des Sorptionsprozesses und bildet daher die Grundlage für die Berechnung und Auslegung eines Trennverfahrens in konventionellen Festbett-Adsorptionsprozessen. Die in Forschung und Praxis bewährte Darstellungsvariante des Phasengleichgewichts erfolgt über Sorptionsisothermen, die die maximale Beladung des Sorbens in Abhängigkeit der Sorptivkonzentration bei einer konstanten Temperatur beschreiben. Im nachfolgenden Kapitel soll das Sorptionsverhalten und die Sorptionsisothermen von Wasserdampf mit den reinen (unbeschichteten) Kieselgelen (Kap. 5.2.1), mit der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] (Kap. 5.2.2) und mit den SILP-Materialien (Kap. 5.2.3) untersucht und abgebildet werden.

### 5.2.1 Adsorption auf den (reinen) Kieselgelträgern

Eine Messung der Adsorptionsisotherme von Wasserdampf auf Kieselgel 90 bei 25 °C über den gesamten Relativdruckbereich wurde bereits in Abbildung 2.5 präsentiert. Ihre Form entspricht einer für mesoporöse Materialien typischen Typ IV Isotherme nach IUPAC-Klassifizierung. Aufgrund der Ansammlung der adsorbierten Wassermoleküle um die Silanolgruppen an der Oberfläche (Kap. 2.2.3) kommt es bereits für geringe adsorbierte Mengen zu Wechselwirkungen zwischen den H<sub>2</sub>O-Molekülen, sodass ein linearer Henry-Bereich auf sehr niedrige Wasserdampfpartialdrücke ( $p_{H_2O} < 0,5$  hPa, Abbildung 2.5) begrenzt ist. Die Henry-Konstante  $H_{KG90}$  konnte zu  $13,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg}_{H_2O} \text{ kg}_{KG}^{-1} \text{ hPa}^{-1}$  bestimmt werden. Mit der bei einer relativen Feuchte  $RF$  bzw. einem Relativdruck von ( $p_{H_2O}/p^0_{H_2O} = 0,95$ ) gemessenen maximalen Massenbeladung an Wasser  $X_{H_2O,KG} = 0,723 \text{ kg}_{H_2O} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  und dem mittleren spezifischen Porenvolumen von Kieselgel 90 ( $v_{Pore,0} = 0,86 \text{ cm}^3 \text{ g}_{KG}^{-1}$ ) kann die mittlere Dichte des sorbierten Wassers im gefüllten Porensystem zu  $0,84 \text{ g cm}^{-3}$  bestimmt werden. Dieser Wert ist im Einklang mit Studien, die zeigen, dass durch die Interaktion der ersten Lagen an H<sub>2</sub>O-Molekülen mit der Oberfläche sich deren Eigenschaften signifikant von denen im Bulk-Zustand unterscheiden, sodass besonders kleine Poren mit hohem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zu Abweichungen in der Dichte beitragen [154,246]. Im Hinblick auf die industrielle Trocknung von Gasströmen ist vor allem der Bereich relativer Feuchten  $RF$  kleiner als 0,6 technisch relevant. Für diesen Bereich wurden die Wassersorptionsisothermen der unbeschichteten Kieselgele für 25 °C und 35 °C gemessen, da diese Temperaturen den technisch relevanten Bereich an Prozesstemperaturen umschließen. Grundsätzlich zeigt sich, dass bei gleicher Probenmasse die H<sub>2</sub>O-Kapazität der Kieselgele proportional zur verfügbaren Oberfläche steigt. Demzufolge zeigt das Kieselgel 60 durch die größte spezifische Oberfläche ( $a_{BET,KG60} = 463 \text{ m}^2 \text{ g}_{KG}^{-1}$ ) bei nahezu gleicher Silanolgruppen-Belegung der drei Kieselgeloberflächen (OH-Zahl  $\approx 3 \text{ nm}^{-2}$ , Tabelle 5.1) die höchste Kapazität für die Adsorption von Wasserdampf

(Anhang A.3, Abbildung A3.1). Die Auftragung der Isothermen sowie deren mathematische Beschreibung erfolgt im weiteren Verlauf der Arbeit im direkten Vergleich mit den SILP-Materialien.

### 5.2.2 Absorption in reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]

Die (Ab-)Sorptionisotherme von Wasserdampf in reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei 25 °C über den gesamten Bereich an relativer Feuchte  $RF$  wurde bereits in Abbildung 2.7 präsentiert und erläutert. Im Hinblick auf den Arbeitsbereich der Gastrocknung ( $RF < 0,6$ ) wurden die (Ab-)Sorptionisothermen von Wasserdampf in reinem (ungeträgerten) [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] für Temperaturen von 5 °C bis 90 °C und Partialdrücken bis zu 35 hPa gemessen; die Isothermen sind in Abbildung 5.10 gezeigt.

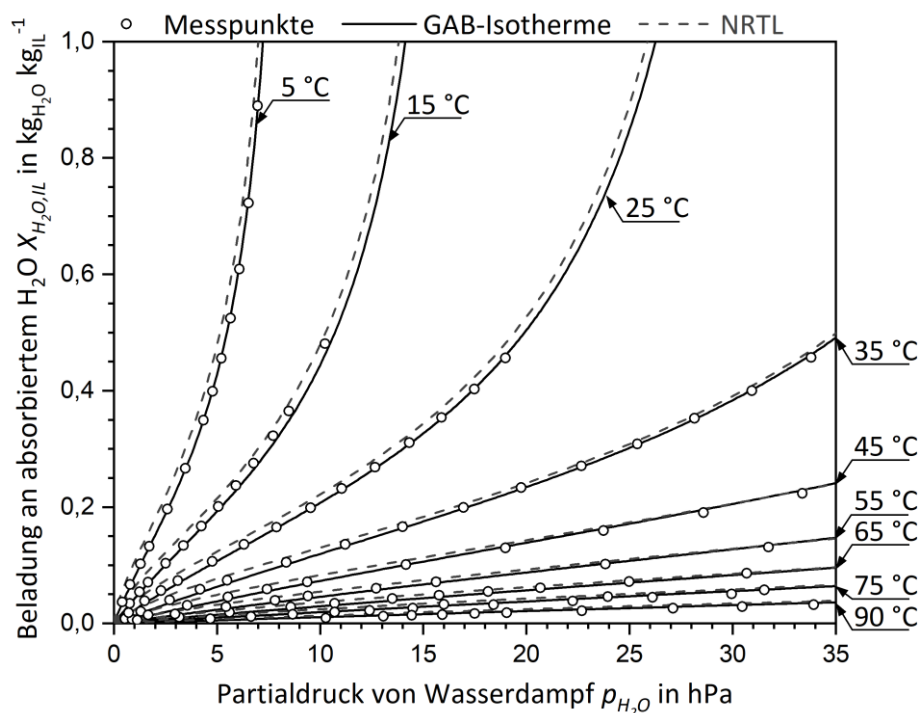


Abbildung 5.10: Sorptionsisothermen der Absorption von Wasserdampf in der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] für den Temperaturbereich von 5 °C bis 90 °C. Die durchgezogenen Linien stellen die Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)-Isothermen entsprechend Gl. (2.8) und den Parametern in Tabelle 5.4 dar. Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Isothermen aus den NRTL-Parametern von Wasser in [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] nach Merkel et al. [116].

Die Messungen der Wasserdampfsorptionisothermen der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] erweisen sich als vollständig reversibel hinsichtlich der Ab- und Desorption im Bereich der untersuchten Partialdrücke. Zudem liefert die Guggenheim-Anderson-de Boer-Isotherme gemäß Gl. (2.8) und den mittels Regression bestimmten Parametern eine exzellente temperaturunabhängige Beschreibung der gemessenen (Ab-)Sorptionisothermen von Wasserdampf in [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] (Abbildung 5.10) ausgedrückt in Masse an absorbiertem Wasser pro Masse an IL ( $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}_{\text{IL}}^{-1}$ ). Die über eine Regressionsanalyse, d.h. durch die Anpassung der Gl. (2.8) an die Messdaten, bestimmten Parameter sind in Tabelle 5.4 angegeben.

Tabelle 5.4: Parameter der Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)-Sorptionsisotherme für die Absorption von Wasserdampf in der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] ( $R^2 = 0,999$ ).

Substanz	$X_{VC}$ [kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sub>IL</sub> <sup>-1</sup> ]	$C$ [-]	$K$ [-]
[EMIM][MeSO <sub>3</sub> ]	0,2566	3,248	0,924

Der in Gl. (2.8) ursprünglich als Monolagenbelegung verstandene Parameter  $X_M$  korrespondiert im Kontext der H<sub>2</sub>O-Absorption in [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] zu der physikalisch löslichen Menge an Wasser in der IL, bevor sich die mizellen-artigen Cluster bzw. dreidimensionale Netzwerkstrukturen aus Wassermolekülen bilden (Kap. 2.1.4); der Parameter wird daher als  $X_{VC}$  bezeichnet. Eine Analyse der Ableitungen der GAB-Modellgleichung (Anhang A.3, Abbildung A3.2) zeigt, dass die Isothermen unabhängig von der Temperatur bei einer relativen Feuchte von etwa 0,2 eine Wendestelle zwischen einem konkaven und konvexen Verlauf aufweisen; die H<sub>2</sub>O-Kapazität entspricht dabei jeweils 0,13 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>IL</sub><sup>-1</sup>. Für einen Vergleich der Sorptionsisothermen kann die Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes von Wasser in [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] nach Merkel et al. herangezogen werden [116]. Die durch Fourier-Transform-Infrarot (FT-IR)-Spektroskopie experimentell erhaltenen Gleichgewichtsdaten im Bereich von 20 °C bis 80 °C wurden von Merkel et al. mit dem Non-Random-Two-Liquid (NRTL)-Modell beschrieben. Aus dem NRTL-Modell für den Aktivitätskoeffizienten von Wasser in der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] können mit den Parametern nach Merkel et al. die Wasserdampfsorptionsisothermen berechnet werden; diese sind ebenfalls in Abbildung 5.10 eingezeichnet. Es zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit erzielten Messdaten und der GAB-Isotherme nach Gl. (2.8) und den Parametern in Tabelle 5.4; die Abweichungen sind gering und liegen im Bereich der (genannten) Standardunsicherheiten des Wasserdampfpartialdrucks in den von Merkel et al. durchgeführten Messungen. Weiterhin zeigen die Verläufe eine gute Konsistenz mit weiteren in der Literatur vorliegenden Sorptionsdaten (bei 25 °C) [13,90,132]. Die GAB-Isotherme von Askalany et al. [90] aus thermogravimetrischen Sorptionsmessungen von Wasserdampf in [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei 25 °C ergibt für Partialdrücke größer 5 hPa etwas höhere Kapazitäten als die in dieser Arbeit statisch-volumetrisch bestimmten Sorptionskapazitäten. Schmidt et al. bestimmte eine Korrelation des Aktivitätskoeffizienten von Wasserdampf in [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] aus Versuchen in einer Quartschwingwaage bei 25 °C [132]; die aus dieser Korrelation berechneten Isothermen bzw. Sorptionskapazitäten liegen etwas niedriger. Die beiden Isothermen werden im Anhang A.3 (Abbildung A3.3) mit der GAB-Isotherme aus dieser Arbeit und der berechneten Isotherme nach Merkel et al. bei 25 °C gegenübergestellt. Die Abweichungen sind mutmaßlich auf die sehr verschiedenen Messverfahren sowie mögliche Unterschiede in der Probenkonditionierung zurückzuführen. Die maximale relative Abweichung der in der Literatur vorliegenden Sorptionskapazitäten für Wasserdampf in der reinen ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] kann mit etwa  $\pm 25$  % beziffert werden.

In Abbildung 5.11 ist der molare Anteil an Wasser in flüssiger Phase, d.h. Wasser und IL, während des Sorptionsvorgangs als Funktion des anliegenden Wasserdampfpartialdrucks bei 25 °C dargestellt.

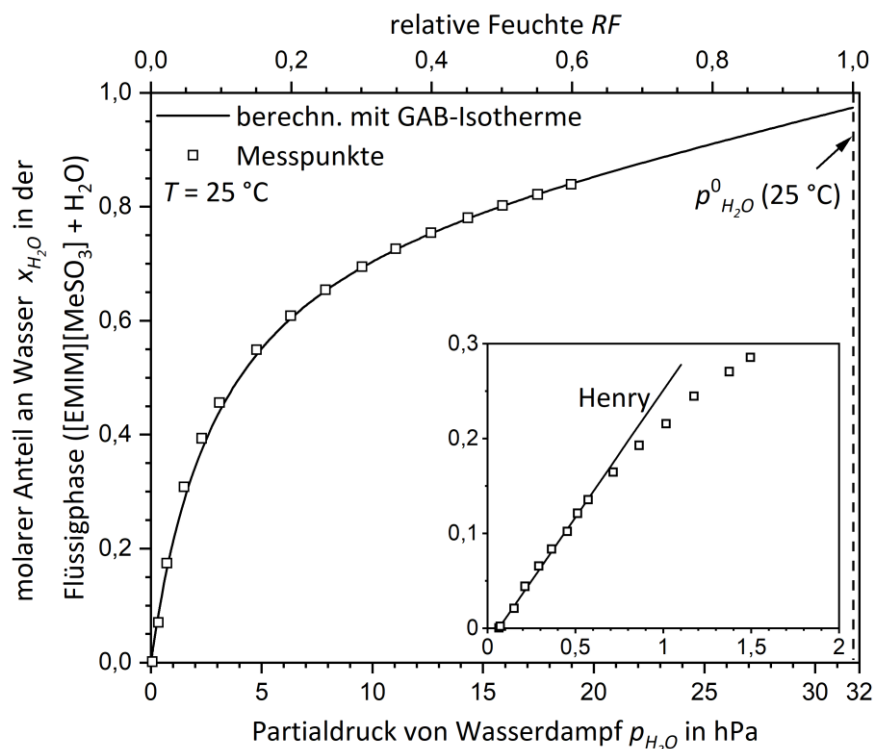


Abbildung 5.11: Molarer Anteil von Wasser in der flüssigen Phase ([EMIM][MeSO<sub>3</sub>] + H<sub>2</sub>O) als Funktion des anliegenden Wasserdampfpartialdrucks bei einer Temperatur von 25 °C. Das einliegende Diagramm zeigt eine ergänzende Messung mit Fokus auf den Partialdruckbereich bis 2 hPa.

Die Abbildung 5.11 zeigt, dass bereits bei niedrigen Wasserdampfpartialdrücken ( $p_{\text{H}_2\text{O}} < 6 \text{ hPa}$ ) bzw. geringer relativer Feuchte ( $RF < 0,19$ ) hohe molare Wasseranteile bis zu  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6$  in der flüssigen Phase, bestehend aus [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und Wasser, vorliegen. Zudem kommt es bereits früh zu Wechselwirkungen zwischen den absorbierten Wassermolekülen, sodass ein linearer Henry-Bereich, ähnlich zu den reinen Kieselgelen, auf sehr niedrige Wasserdampfpartialdrücke von kleiner als 0,5 hPa (bzw.  $RF < 0,016$ ) limitiert ist. Die Henry-Konstante  $H_{\text{IL}}$  konnte zu ca. 3,7 hPa mol<sub>H<sub>2</sub>O,IL</sub> mol<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>-1</sup> bestimmt werden (Abbildung 5.11).

Ein Vergleich der Sorptionskapazität zwischen Kieselgel 90 und reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] pro Masse des jeweiligen Sorbenten ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Zu diesem Zweck wurden für Kieselgel 90 analog zur IL die Wasserdampfsorptionsisothermen von 5 bis 90 °C vermessen. Auf der Abszisse ist die Differenz des chemischen Potentials des Wassers im (Bulk-)Sättigungszustand und im sorbierten Zustand  $-\Delta g$  aufgetragen; dies beschreibt das treibende Potential der Wasserdampfsorption [247]. Die Auftragungsart ermöglicht eine temperaturunabhängige Charakterisierung von Sorbent/Sorbat-Systemen [89,90,248].

Die Sorptionskapazität von Wasserdampf in reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] erstreckt sich über drei Größenordnungen und liegt über den gesamten (untersuchten) Potentialbereich der Sorption signifikant über der von (reinem) Kieselgel 90. Für hohe Potentiale (d.h. kleine  $-\Delta g$ -Werte) zeigt sich im Vergleich zur Oberfläche von Kieselgel 90 eine bis zu 5-fach größere H<sub>2</sub>O-Kapazität, während bei geringen Potentialen (große  $-\Delta g$ -Werte) nur noch ein geringer Unterschied besteht



(max. Faktor 2, Abbildung 5.12). Eine Erniedrigung des Potentials kann grundsätzlich über eine Erhöhung der Temperatur (TSA) oder einer Erniedrigung des Wasserdampfpartialdrucks  $p_{H_2O}$  (PSA, Spülgas) erfolgen. Abbildung 5.12 belegt, dass für [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] trotz deutlich höherer Affinität zu Wasser eine effektive Desorption durch Temperaturerhöhung möglich ist, da das Potential zur Wasserdampfaufnahme der ionischen Flüssigkeit und somit deren Sorptionskapazität eine sehr starke Temperatursensitivität aufweist.

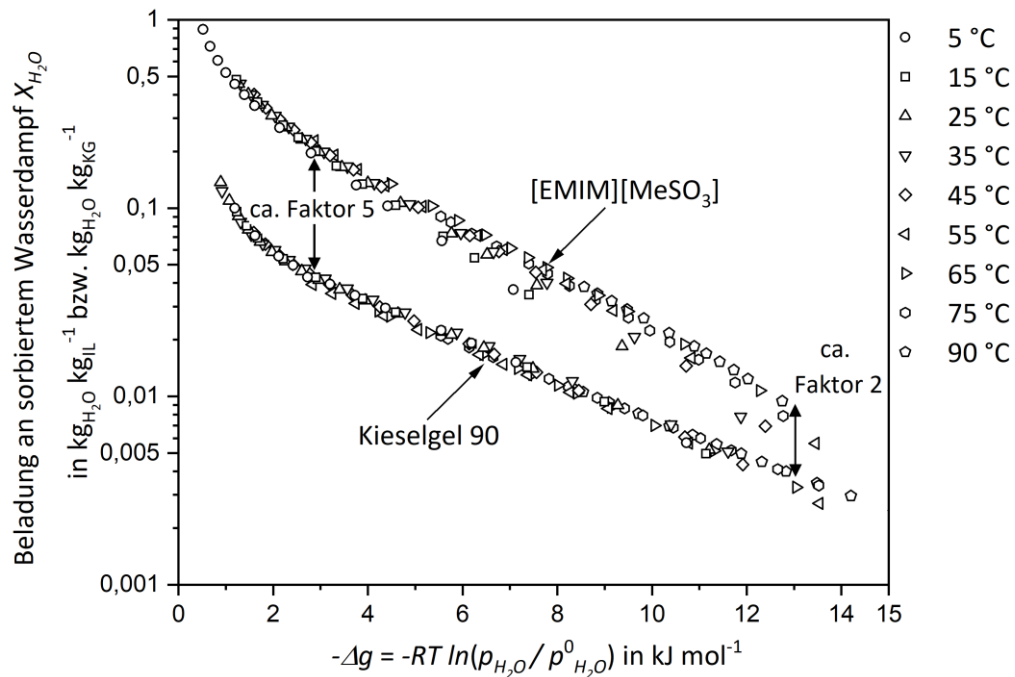


Abbildung 5.12: Vergleich der Sorptionskapazität für Wasserdampf in reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und auf (reinem) Kieselgel 90 für Temperaturen von 5 bis 90 °C. Auf der Abszisse ist die Differenz des chemischen Potentials des Wassers im (Bulk-)Sättigungszustand und im sorbierten Zustand auf der Kieselgeloberfläche bzw. in der reinen IL aufgetragen.

Eine spezifischere Betrachtung der Sorptionsgleichgewichte ist in Abbildung 5.13 wiedergegeben. In dieser sind die Sorptionsisobaren von reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und Kieselgel 90 für die Wasserdampfpartialdrücke von 17 hPa und 1 hPa als Funktion der Temperatur gezeigt.

Für einen Sorptionsprozess bei einem anliegenden Wasserdampfpartialdruck  $p_{H_2O}$  von 17 hPa ( $TP = 15$  °C) und einer Temperatur von 25 °C zeigt das reine [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] im Gleichgewicht eine Beladungskapazität von 0,38 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>IL</sub><sup>-1</sup>; das reine (unbeschichtete) Kieselgel 90 zeigt eine deutlich geringere Sorptionskapazität von etwa einem Fünftel mit 0,07 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>. Wird zum Zwecke der Desorption bei unverändertem Partialdruck eine Erhöhung der Temperatur auf 90 °C durchgeführt (TSA), verringert sich die Wasserkapazität, die von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] aufgenommen werden kann, auf ca. 0,02 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>IL</sub><sup>-1</sup>. Für das Kieselgel erfolgt eine Erniedrigung der Adsorptionskapazität auf ca. 0,006 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>. Daraus ist ersichtlich, dass die IL eine stärkere Temperatursensitivität hinsichtlich der Wasserdampfsorption besitzt als die Kieselgeloberfläche. Wird anschließend der Wasserdampfpartialdruck  $p_{H_2O}$  durch die Erniedrigung des Gesamtdrucks (PSA) oder durch die Spülung mit einem trockenen Regenerierfluid auf 1 hPa herabgesetzt, sind in beiden Sorbenten

nur noch etwa 0,001 kg Wasser pro kg Kieselgel bzw. pro kg IL gebunden. Diese Betrachtung unterstreicht das hohe Einsatzpotential für [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] in der Gastrocknung, da trotz hoher aufgenommener Wasserbeladung eine effektive Desorption möglich ist.

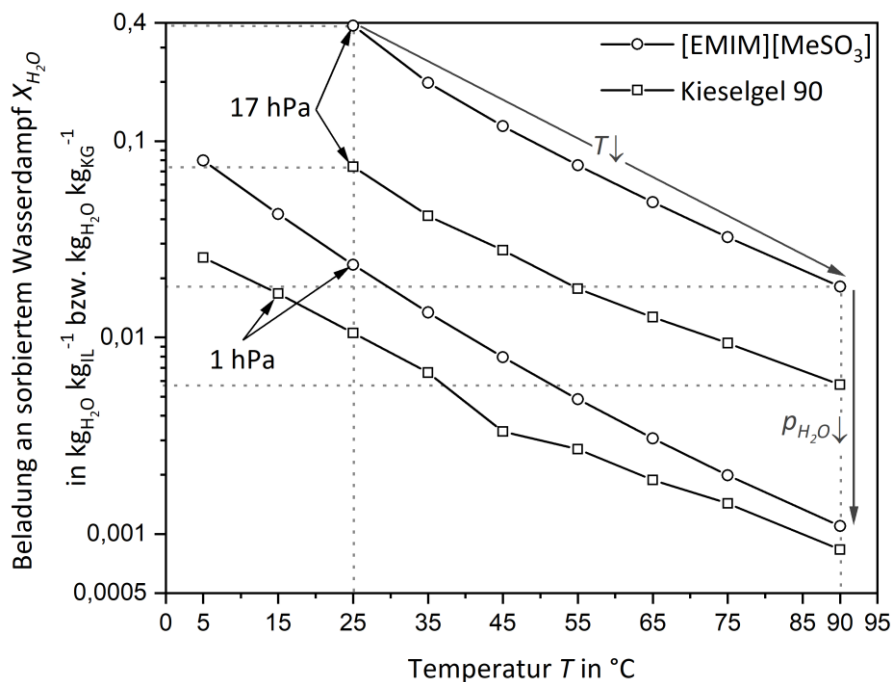


Abbildung 5.13: Sorptionsisobaren von reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und Kieselgel 90 als Funktion der Temperatur für Wasserdampfpartialdrücke von 1 hPa und 17 hPa. Zudem sind die Prozessschritte der Erniedrigung der Temperatur (TSA) und des Wasserdampfpartialdrucks (PSA, Spülgas) eingezeichnet.

Zwei ergänzende Darstellungen der guten Eignung von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] zur Desorption mit Temperaturwechsel werden im Anhang A.3 (Abbildung A3.4 und A3.5) wiedergegeben. Dabei wurde die GAB-Modellgleichung gemäß Gl. (2.8) und den Parametern in Tabelle 5.4 zusammen mit der Magnus-Korrelation für den Sättigungsdampfdruck von Wasser analytisch gelöst. In Abhängigkeit des anliegenden Partialdrucks konnte dann die erforderliche Desorptionstemperatur  $T_{DES}$  für Restwasserbeladungen von 0,01, 0,005 und 0,001 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>IL</sub><sup>-1</sup> bestimmt werden. Es zeigt sich, dass für Wasserdampfpartialdrücke von 10 bis 20 hPa durch eine alleinige Erhöhung der Temperatur auf 90 bis 110 °C eine sehr geringe Restwasserbeladung von 0,01 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>IL</sub><sup>-1</sup> erzielt werden kann. Eine weitere Betrachtung zeigt, dass bereits mit Temperaturen über 70 °C mehr als 95 % des beim jeweiligen Wasserdampfpartialdruck aufgenommenen Wasserdampfs durch eine bloße Erhöhung der Temperatur wieder abgeschieden werden kann. Für niedrigere erforderliche Restwasserbeladungen steigt die erforderliche Temperatur signifikant an, sodass in diesem Fall eine Erniedrigung des Wasserdampfpartialdrucks effektiv ist.

### 5.2.3 Sorptionsisothermen und -verhalten der SILP-Materialien

In Analogie zur reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und zu reinem Kieselgel 90 wurde für eine ausgewählte Probe der geträgerten ionischen Flüssigkeit eine Analyse des Sorptionsverhaltens über den gesamten Bereich des Relativdrucks bzw. der relativen Feuchte  $RF$  durchgeführt. Die Wasserdampfsorptionsisotherme der geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit einer IL-Beladung von  $\theta = 0,53 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  auf Kieselgel 90 ist in Abbildung 5.14 der Adsorptionsisotherme des reinen (unbeschichteten) Kieselgelträgers bei jeweils 25 °C gegenübergestellt.

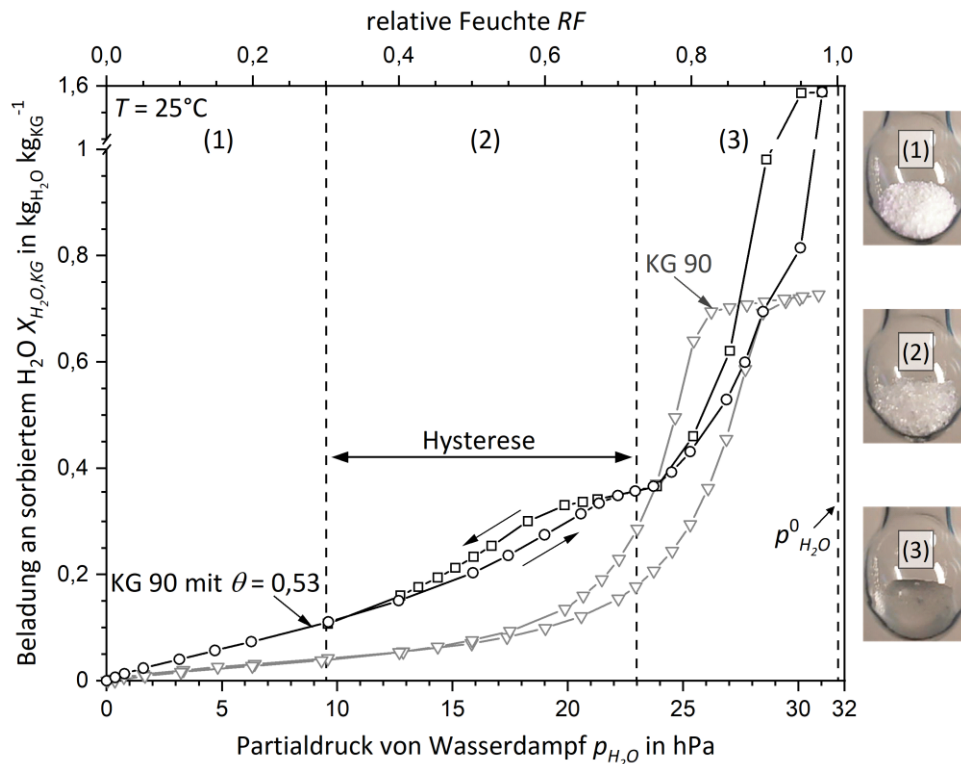


Abbildung 5.14: Wasserdampfsorptionsisotherme des SILP-Materials aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 90 mit einer IL-Beladung von  $0,53 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  (schwarz) bei 25 °C, unterteilt in Sorption (Kreis) und Desorption (Quadrat). Die Masse an sorbiertem Wasser in der geträgerten IL wurde zu Vergleichszwecken auf die Trockenmasse des reinen Kieselgelträgers bezogen. Als Referenz ist die Adsorptionsisotherme des reinen (unbeschichteten) Kieselgel 90 bei 25 °C aufgetragen (grau). Das Sorptionsverhalten des SILP-Materials ist in Regime (1) bis (3) eingeteilt und der optische Zustand in den jeweiligen Regimen ist rechts anliegend gezeigt. Der Sättigungsdampfdruck von Wasser  $p^0_{\text{H}_2\text{O}}$  bei 25 °C beträgt 31,7 hPa.

Wie in Abbildung 5.14 zu erkennen ist, kann das Wasserdampfsorptionsverhalten des SILP-Materials als Überlagerung der Sorptionseigenschaften des mesoporösen Kieselgelträgers und der imprägnierten Menge an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] aufgefasst werden.

Es kann eine Unterteilung des Sorptionsverhaltens in drei Regime vorgenommen werden:

- (1) Für geringe Wasserdampfpartialdrücke ( $p_{H_2O} < 10 \text{ hPa}$ ) zeigt sich ein fast lineares Sorptionsverhalten. Wie im weiteren Verlauf der Arbeit gezeigt wird, findet für SILP-Materialien mit vollständiger Oberflächenbedeckung an IL in diesem Regime die Wasserdampfsorption ausschließlich durch Absorption in der imprägnierten IL-Schicht statt. Das SILP-Material liegt dabei als trockenes rieselfähiges Pulver vor.
- (2) Wird der Wasserdampfpartialdruck weiter erhöht ( $10 \text{ hPa} < p_{H_2O} < 23 \text{ hPa}$ ), kommt es zu einer Hysterese; diese ist auf die sukzessive Füllung der Poren des Trägers durch Kapillarkondensation zurückzuführen. Die Charakteristika der Hysterese sind abhängig von der Struktur des Trägermaterials sowie der anfänglichen Vorfüllung mit IL. Durch die hohen (aufgenommenen) Wassermengen im Porensystem erscheint das SILP-Material optisch als glasig, erweist sich äußerlich jedoch als trocken und rieselfähig.
- (3) Bei vollständiger Füllung des Porensystems mit dem  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch zeigt sich für das SILP-Material in Analogie zu klassischen Adsorbenten (wie dem Kieselgel 90, Abbildung 5.14) ebenfalls ein Sättigungsplateau, jedoch ist der Sorptionsvorgang für SILPs hier nicht zu Ende. Das  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  absorbiert weiter Wasserdampf und die IL/ $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung dehnt sich aus dem Porensystem bis in das Zwischenpartikelvolumen aus. Das SILP-Material erscheint zunächst glasig und wird klebrig; mit weiterer Annäherung an den Sättigungsdampfdruck liegt es dann als grobe Suspension aus Kieselgelpartikeln in einer IL/ $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung vor.

Letztlich bestätigt die bloße Existenz einer Hysterese in Regime (2) die vorhergehenden strukturellen Untersuchungen, nämlich dass das Mesoporensystem des Trägermaterials im Wesentlichen erhalten bleibt, jedoch in seiner räumlichen Ausdehnung durch die Imprägnierung mit IL vermindert wird. Daher ist die Intensität der Hysterese im Vergleich zum reinen Kieselgelträger signifikant verringert und in den Bereich kleiner Meso- bzw. Mikroporen verschoben ( $RF < 0,6$ ) (Abbildung 5.14).

In Abbildung 5.15 ist die Wasserdampfsorptionsisotherme des beschichteten Kieselgel 90 mit einer IL-Beladung von  $0,53 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  im Vergleich zur Sorptionsisotherme der reinen ionischen Flüssigkeit  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  (bei  $25^\circ\text{C}$ ) aufgetragen. Es ist zu entnehmen, dass im Regime (1) die Sorptionskapazität exakt der der reinen IL  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  entspricht, d.h. der Wasserdampf wird ausschließlich durch Absorption in der IL aufgenommen. Im Regime (2) zeigt sich der Einfluss des Trägermaterials und die Sorptionskapazität ist durch Kapillarkondensation im Vergleich zum reinen  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  erhöht. Im dritten Regime ist das (nahezu exponentielle) Sorptionsverhalten der Clusterbildung in der reinen IL erkennbar (Kap. 2.3.2). Dabei ist das entstehende IL/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch räumlich nicht mehr auf das Porensystem des Trägermaterials beschränkt.

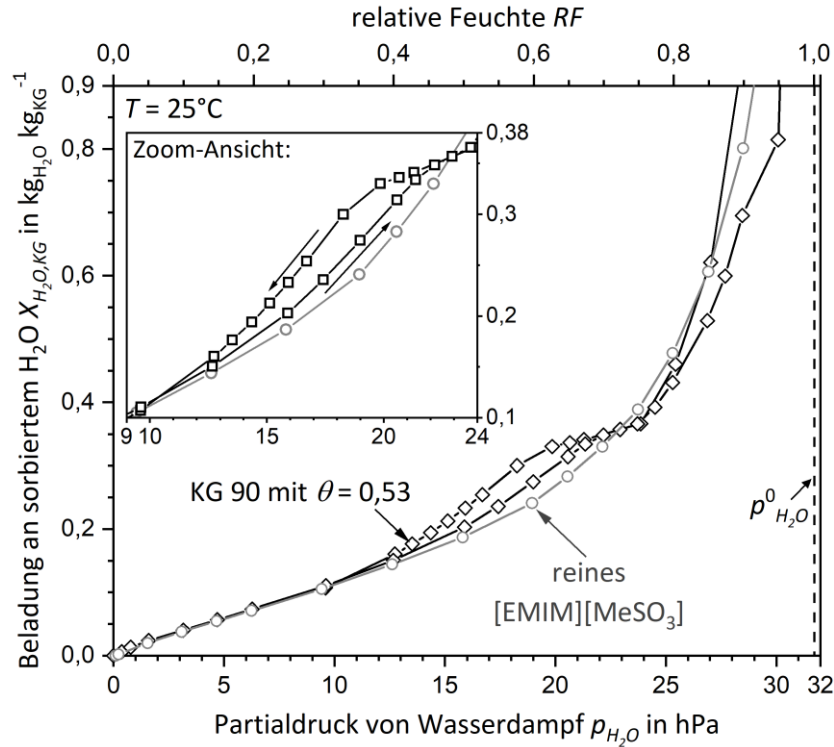


Abbildung 5.15: Wasserdampfsorptionsisothermen des SILP-Materials aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 90 mit einer IL-Beladung von 0,53 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> (schwarz) und der reinen IL (grau) bei 25 °C. Die Sorptionskapazitäten sind zu Vergleichszwecken auf die Trockenmasse des reinen (unbeschichteten) Kieselgelträgers bezogen. Das einliegende Diagramm zeigt eine vergrößerte Ansicht des Partialdruckbereiches von 9 bis 24 hPa.

Das sorbierte Wasser liegt in allen Regimen vollständig gelöst in der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] vor, sodass der molare Wasseranteil der flüssigen Phase in den Poren (IL + H<sub>2</sub>O) des Trägermaterials als Funktion des vorherrschenden Wasserdampfpartialdrucks berechnet werden kann:

$$x_{H_2O} = \frac{1}{\left( \frac{\theta}{X_{H_2O,KG}} \frac{M_{H_2O}}{M_{IL}} \right) + 1} \quad (5.11)$$

Unter der Annahme von Bulk-Verhalten kann zusammen mit  $\rho_{IL,H_2O}(x_{H_2O})$  gemäß den Gleichungen (5.1) und (5.2) sowie den Parametern in Tabelle 5.2 der Porenfüllgrad an ionischer Flüssigkeit und Wasser  $\alpha_{IL,H_2O}$  als Funktion des molaren Wasseranteils und damit des Wasserdampfpartialdrucks berechnet werden:

$$\alpha_{IL,H_2O} = \frac{\theta}{v_{Pore,0} \rho_{IL,H_2O}(x_{H_2O})} \left( \frac{x_{H_2O}}{1 - x_{H_2O}} \frac{M_{H_2O}}{M_{IL}} + 1 \right) \quad (5.12)$$

In Abbildung 5.16 ist der molare Wasseranteil der geträgerten Flüssigphase und der Porenfüllgrad an Wasser und IL als Funktion des Partialdrucks von Wasserdampf graphisch dargestellt.

Der Grenzpartialdruck an Wasserdampf, an dem das IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch das Porenvolumen vollständig ausfüllt, d.h.  $\alpha_{IL,H_2O} = 1$  ( $v_{IL,H_2O} = v_{Pore,0}$ ), kann mit den Gl. (5.11) und Gl. (5.12) gut abge-

schätzt werden (27 hPa). Jedoch wird der Grenzpartialdruck (immer) etwas überschätzt (Abbildung 5.16), d.h. das Plateau der vollständigen Porenfüllung zeigt sich in der Messung geringfügig früher (ca. 24 hPa). Ursächlich dafür ist zum einen, wie in Kapitel 5.2.1 belegt, dass die Dichte von Wasser in den kleinen Poren ( $RF < 0,6$ ) signifikant vom Bulk-Verhalten abweicht. Zum anderen unterliegt das reale Porenvolumen (natürlichen) lokalen Schwankungen; das mittlere Porenvolumen des Kieselgel 90 zeigte in den strukturellen Untersuchungen eine Standardabweichung von  $0,03 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{KG}}^{-1}$  (Kap. 5.1.1).

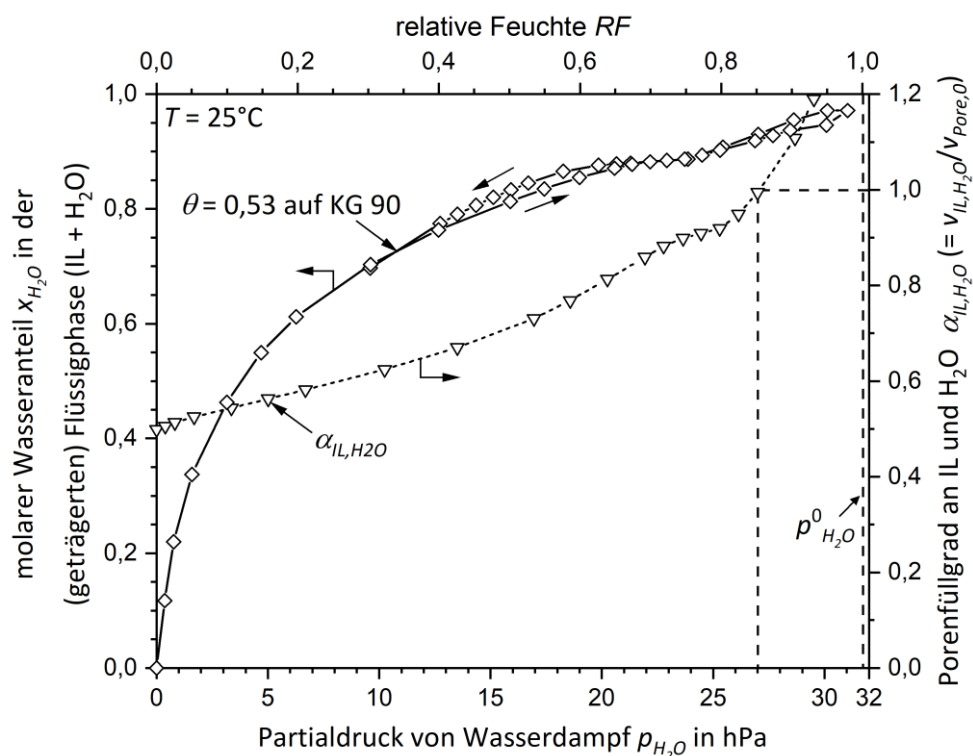


Abbildung 5.16: Molarer Anteil von Wasser in der geträgerten flüssigen Phase ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$ ) und der mit Gl. (5.11) und (5.12) aus der Isotherme berechnete Porenfüllgrad an IL und  $\text{H}_2\text{O}$   $\alpha_{\text{IL},\text{H}_2\text{O}}$  als Funktion des Wasserdampfpartialdrucks bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$ . Zusätzlich ist die Stelle markiert (27 hPa), an dem das IL/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch die Poren rechnerisch vollständig füllt, d.h.  $\alpha_{\text{IL},\text{H}_2\text{O}} = 1$ . Der Sättigungsdampfdruck  $p^0_{\text{H}_2\text{O}}$  von Wasser bei  $25^\circ\text{C}$  beträgt 31,7 hPa.

Hinsichtlich eines Einsatzes in der Gastrocknung besitzt der Bereich an Wasserdampfpartialdrücken, in dem das IL/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch das Porensystem des Trägermaterials verlässt, keine praktische Relevanz. Die nachfolgenden Untersuchungen konzentrieren sich auf die in der Gastrocknung vorliegenden Bedingungen ( $RF < 0,6$ ).

Für eine detaillierte Analyse, in welchem Umfang die imprägnierte IL zur Sorptionskapazität für Wasserdampf beiträgt und das Verhalten der SILP-Materialien beeinflusst, werden die Wasserdampfsorptionsisothermen auf die geträgerte Masse an  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  normiert. Abbildung 5.17 stellt die Wasserdampfsorptionsisothermen der auf Kieselgel 90 geträgerten ionischen Flüssigkeit  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  mit IL-Beladungen  $\theta$  (Tabelle 5.3), bezogen auf die trockene Masse der IL, dar.

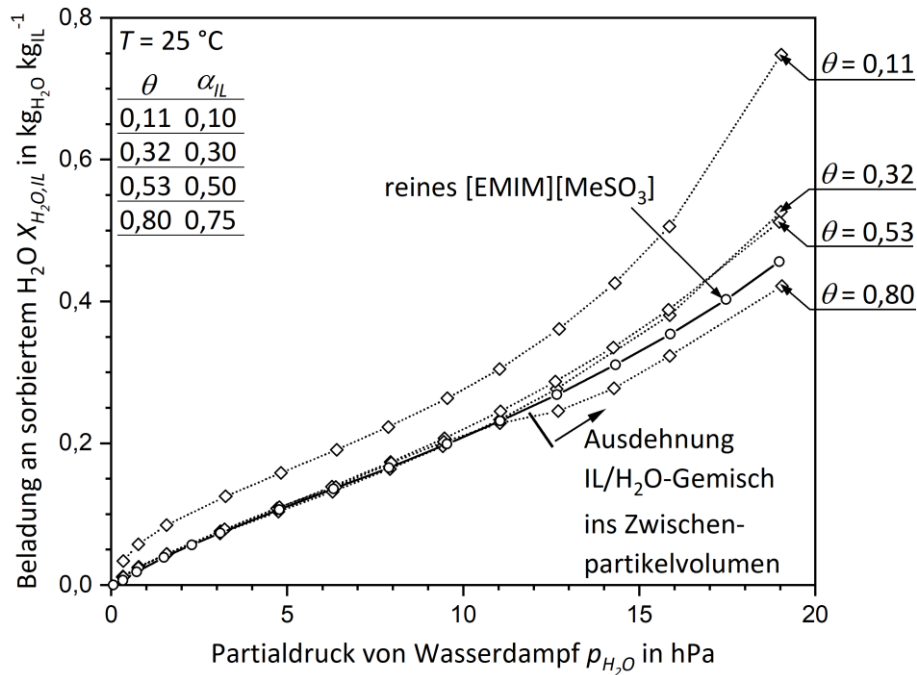


Abbildung 5.17: Wasserdampfsorptionsisothermen der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und geträgert auf Kieselgel 90 in verschiedenen Beladungen  $\theta$  in kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>. Die Sorptionskapazität an Wasser der SILP-Materialien wurde auf die jeweilige imprägnierte Menge an IL normiert. Den jeweiligen IL-Beladungen sind dabei die anfänglichen Porenfüllgrade an IL  $\alpha_{IL}$  zugeordnet.

Wie bereits in Tabelle 5.3 vorgestellt wurde, ist für die Probe mit einer IL-Beladung  $\theta$  von 0,11 die Oberfläche des Kieselgel 90 nicht vollständig mit IL bedeckt ( $N_{IL} = 0,4$ ), sodass freie Hydroxylgruppen für die Adsorption der Wassermoleküle verfügbar bleiben. Die von den OH-Gruppen gebundene Wassermasse wird durch die Normierung dann fälschlicherweise der IL-Masse zugerechnet, wodurch es zu einer Überschätzung der Sorptionskapazität der geträgerten IL-Menge kommt. In einer komplementären Darstellung der Isothermen mit Bezug auf die Trockenmasse des Kieselgelträgers (Anhang A.3, Abbildung A3.6) zeigt sich, dass diese Probe sogar weniger Wasser aufnimmt als die unbeschichtete Oberfläche des Kieselgel 90. Das deutet darauf hin, dass die hochenergetischen Silanolgruppen, die eine hohe Affinität zu Wasser besitzen, auch von den [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]-Molekülen bevorzugt belegt werden. Die Kontaktschicht der IL-Moleküle wechselwirkt intensiv mit den Hydroxylgruppen und die aufgebrachte IL-Menge des SILP-Materials mit einer IL-Beladung von 0,11 (kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) ist zu gering, um ein zu den OH-Gruppen gleichwertiges Sorptionsvermögen zu entfalten. Infolge dieser „Passivierung“ der Oberfläche tritt zunächst eine Abnahme des Wassersorptionsvermögens für SILP-Materialien mit sehr geringer IL-Belegung auf. Für die Proben mit IL-Beladungen von 0,32 und 0,53 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> sind die Oberflächen mit mindestens einer Monolage an IL bedeckt (Tabelle 5.3) und die Oberflächenhydroxylgruppen leisten keinen Beitrag mehr zur Sorptionskapazität. Bis zum Einsetzen von Kapillarkondensation stimmt diese dann präzise mit der des reinen [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] im Bulk-Zustand überein (Abbildung 5.17). Daraus lässt sich schließen, dass weder die Anwesenheit des Kieselgelträgers noch die Fixierung der IL-Moleküle auf der Oberfläche durch Interaktion mit den OH-Gruppen das Sorptionsgleich-



gewicht von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] für Wasserdampf messbar beeinträchtigen. Die SILP-Probe mit einer IL-Beladung von 0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> ist repräsentativ für Proben mit hohem anfänglichem Porenfüllgrad an IL. Zunächst entspricht deren Sorptionskapazität ebenfalls der der reinen IL, jedoch ist ab ca. 11 hPa das Porensystem vollständig mit dem IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch gefüllt. Ab diesem Grenzpartialdruck breitet sich das IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch in das Zwischenpartikelvolumen aus und die sich einstellenden Sorptionsgleichgewichte zeigen eine geringere Kapazität für Wasserdampf im Vergleich zur reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] (Abbildung 5.17).

Um einen möglichen Temperatureinfluss auf das sorptive Verhalten der SILPs zu prüfen, wurden, wie bereits für die Reinstoffe (Kieselgel, IL), die Sorptionsisothermen von Wasserdampf für Temperaturen von 5 °C bis 90 °C für das SILP-Material mit einer IL-Beladung von 0,53 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> auf Kieselgel 90 gemessen. Mit der Erkenntnis, dass nach der Bildung einer Monolage nur noch die ionische Flüssigkeit für das Sorptionsverhalten verantwortlich ist, können die Sorptionsisothermen des SILP-Systems aus dem GAB-Modell für die reine IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] nach Gl. (2.8) und den Parametern in Tabelle 5.4 berechnet werden. Sowohl die Messungen als auch die mit dem GAB-Modell vorausgerechneten Isothermen sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

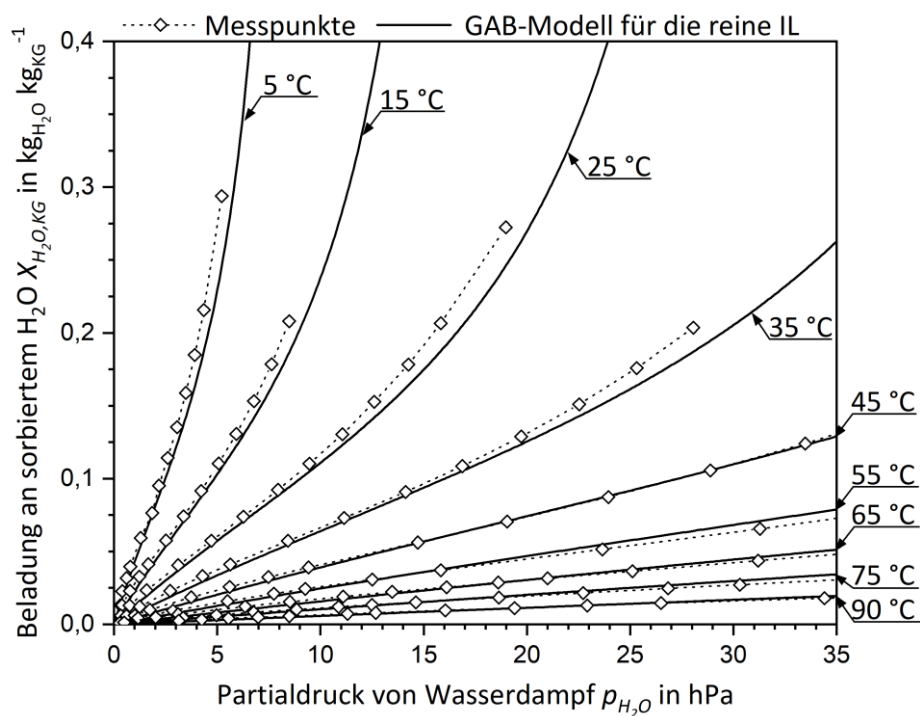


Abbildung 5.18: Wasserdampfsorptionsisothermen des SILP-Materials aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 90 mit einer IL-Beladung von 0,53 (kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) für Temperaturen von 5 bis 90 °C. Die Masse an sorbiertem Wasser ist normiert auf die Trockenmasse des Trägermaterials. Die durchgezogenen Linien zeigen die berechneten Sorptionsisothermen unter Einsatz der GAB-Isotherme für reines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] gemäß Gl. (2.8) und den Parametern in Tabelle 5.4.

Es ist zu erkennen, dass über den gesamten Temperaturbereich die Absorption des Wasserdampfes in der imprägnierten IL das Sorptionsverhalten dominiert, bis eine Überlagerung mit Kapillarkondensation einsetzt. Der kumulative Beitrag der Kapillarkondensation startet für die in



Abbildung 5.18 gezeigte Probe (temperaturunabhängig) bei einer relativen Feuchte  $RF$  von etwa 25 % und einer sorbierten Wassermasse von ca.  $0,1 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ .

Für eine Betrachtung des Einflusses der Struktur des Trägermaterials sind in Abbildung 5.19 die Wasserdampfsorptionsisothermen der geträgerten ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit gleichen IL-Beladungen  $\theta$  von 0,32 und 0,53  $\text{kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  auf den drei verschiedenen Kieselgelträgern, die in dieser Arbeit verwendet wurden, eingezeichnet. Zusätzlich sind erneut die Isothermen gezeigt, die aus dem GAB-Modell für reines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] berechnet werden können.

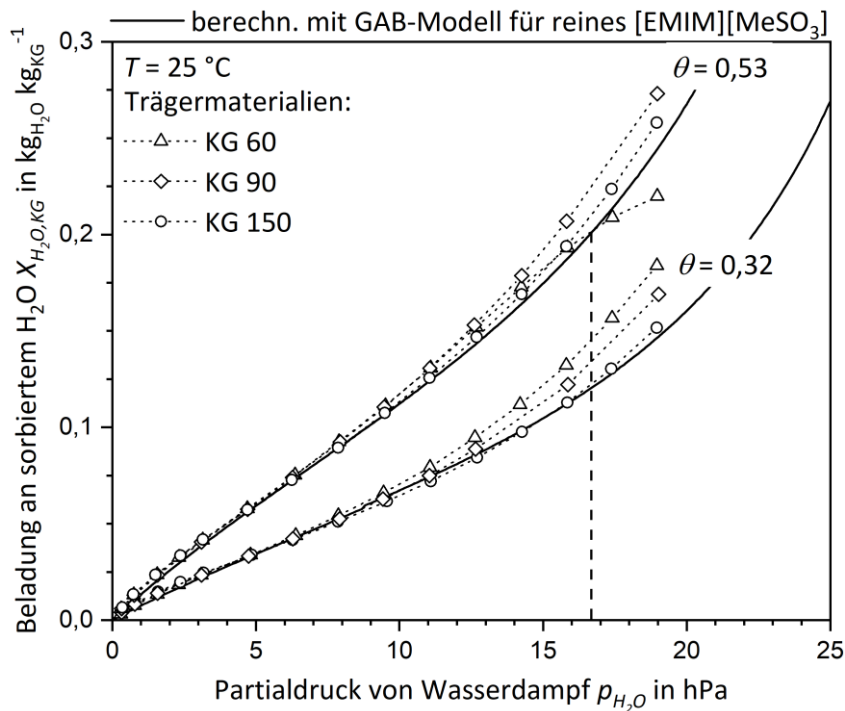


Abbildung 5.19: Wasserdampfsorptionsisothermen der SILP-Systeme mit Beladungen an der IL von 0,32 und 0,53  $\text{kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  auf den verschiedenen Trägermaterialien (KG 60, KG 90, KG 150). Die durchgezogenen Linien zeigen die berechneten Sorptionsisothermen unter Verwendung der GAB-Isotherme für reines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] gemäß Gl. (2.8) und den Parametern in Tabelle 5.4. Die gestrichelte vertikale Linie markiert den Partialdruck von Wasserdampf (17 hPa) an dem das Porensystem des SILP-Materials mit einer IL-Beladung von 0,53 auf Kieselgel 60 vollständig gefüllt ist und das [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O-Gemisch beginnt sich in das Zwischenpartikelvolumen auszudehnen.

Sämtliche in Abbildung 5.19 aufgetragene SILP-Materialien verfügen über eine vollständig mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bedeckte Oberfläche (Tabelle 5.3). Mit identischer Massenbeladung an IL weisen die Proben dann das gleiche Sorptionsvermögen für Wasserdampf auf. In puncto Hysterese gilt: Je kleiner die Poren des Trägermaterials, desto geringer der Wasserdampfpartialdruck bzw. die relative Feuchte  $RF$ , für die die Absorption in der IL zunehmend durch Kapillarkondensation überlagert wird. Somit zeigt sich bei den SILP-Materialien mit einer IL-Beladung von 0,32  $\text{kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  das Auftreten einer Hysterese zuerst für das Probenmaterial mit Kieselgel 60 ( $d_{\text{pore},0} = 5,6 \text{ nm}$ ) als Träger, während die Wasserdampfsorptionskapazität bei gleicher IL-Beladung auf Kieselgel 150

( $d_{pore,0} = 15,2 \text{ nm}$ ) im untersuchten Partialdruckbereich nahezu keine Abweichung gegenüber der Kapazität von reinem  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  aufweist.

Für die SILP-Proben mit IL-Beladungen von  $0,53 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  folgen die Verläufe der Isothermen dem gleichen Schema. Jedoch erreicht das SILP-Material mit Kieselgel 60 als Träger den Punkt, an dem das IL/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch die Poren verlässt und ins Zwischenpartikelvolumen expandiert. Dies tritt für das Probenmaterial ab einem Wasserdampfpartialdruck von etwa 17 hPa auf, was am Abfall der Sorptionskapazität an dieser Stelle erkennbar ist (Abbildung 5.19). Erwartungsgemäß wird das Porensystem der Probe mit Kieselgel 60 zuerst gefüllt, da der Träger den kleinsten mittleren Porendurchmesser und das geringste spezifische Porenvolumen besitzt (Tabelle 5.1).

Im Hinblick auf die praktische Anwendung stellt die imprägnierte IL-Menge pro Volumen des Festbetts und somit pro Masse an Träger den bedeutendsten Faktor hinsichtlich der Sorptionskapazität eines SILP-Materials dar. Daher ist es stringent, das Kieselgel mit dem größten spezifischen Porenvolumen als Träger auszuwählen und mit einer möglichst hohen Menge an  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  zu füllen. Je nach vorherrschenden Betriebsparametern sollte darauf geachtet werden, dass das IL/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch sich jederzeit im Trägerporensystem befindet und nicht ins Zwischenpartikelvolumen expandiert. Unter den in dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien weist das Kieselgel 150 das größte spezifische Porenvolumen und somit das größte Fassungsvermögen für die Mischphase an  $\text{H}_2\text{O}$  und IL in den Poren auf (Tabelle 5.1). Aus diesem Grund werden die Sorptionsisothermen des reinen (unbeschichteten) Kieselgel 150 und seinen Beschichtungen mit IL-Beladungen bis  $1,17 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  näher untersucht. In Abbildung 5.20 sind die Isothermen, aufgeteilt in Sorption und Desorption, sowie die Berechnung aus dem GAB-Modell für reines  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  dargestellt.

Wird eine definierte Masse an reinem (unbeschichteten) Kieselgel 150, z.B. ein Gramm, betrachtet und dieses sukzessive mit  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  (über die Monolagenbedeckung) gefüllt, so wird die (Gleichgewichts-)Sorptionskapazität in kg Wasser pro kg Kieselgel verbessert. Da die IL  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  eine höhere Affinität zu Wasser besitzt als das reine Kieselgel, zeigen sich für die SILP-Materialien bemerkenswerte Sorptionskapazitäten für Wasserdampf. So erzielt ein Gramm an Kieselgel 150 eine etwa sechsfach höhere Wasserdampfsorptionskapazität, wenn es mit einer Beladung von  $0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  an IL beschichtet wird. Für die Hysterese kann anhand Gl. (2.6) bestimmt werden, dass bei  $25^\circ\text{C}$  für Wasserdampfpartialdrücke bis 19 hPa Poren bis zu Durchmessern von 4 nm durch Kapillarkondensation gefüllt werden. (Hinweis: Streng genommen gilt die Gl. (2.6) nur für reines Wasser als kondensierte Phase in den Poren; da jedoch in der geträgerten IL schnell hohe molare Wasseranteile von 0,7 bis 0,8 auftreten (Abbildung 5.16), wird angenommen, dass näherungsweise eine gute Abschätzung erzielt wird; die Durchmesser für das Einsetzen von Kapillarkondensation für Wasserdampf bei  $25^\circ\text{C}$  sind im Anhang A.3, Abbildung A3.7, gegeben.) Das reine mesoporöse Kieselgel 150 ( $\theta = 0$ ) besitzt keine so kleinen Porengrößen; dementsprechend tritt keine erkennbare Hysterese durch Kapillarkondensation auf. Das gilt ebenso für das SILP-Material mit einer IL-Beladung von  $0,32 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ . Mit IL-Beladungen von  $0,53$  bis  $0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  wird zunehmend eine Hysterese zwischen Sorption und Desorption ersichtlich, d.h.

während der Sorption wird eine steigende Anzahl an Poren durch die Füllung mit dem IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch verkleinert und nach dem Erreichen des Grenzdurchmessers durch Porenkondensation vollständig gefüllt. Für die geträgerte IL mit einer Beladung von 1,17 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> ist keine Hysterese feststellbar, da die anfänglich zu 85 % mit IL gefüllten Poren bereits bei geringen Wasserdampfpartialdrücken durch die (ab-)sorbierte Wassermenge vollständig gefüllt werden. Die IL/H<sub>2</sub>O-Lösung expandiert dann ins Zwischenpartikelvolumen bevor Kapillarkondensation einsetzt.

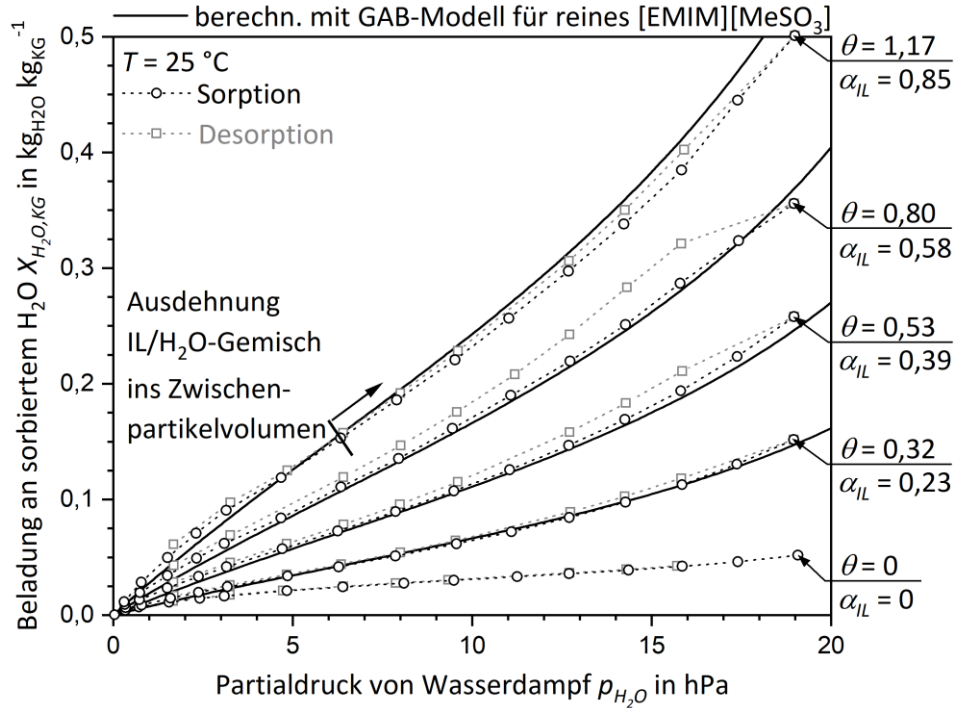


Abbildung 5.20: Wasserdampfsorptionsisothermen von reinem Kieselgel 150 und seinen Beschichtungen mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit Beladungen  $\theta$  bis zu 1,17 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>, unterteilt in Sorption (Kreis, schwarz) und Desorption (Quadrat, grau). Die Masse an sorbiertem Wasser ist auf das Trockengewicht des reinen Kieselgelträgers bezogen. Den jeweiligen IL-Beladungen sind die initialen IL-Porenfüllgrade  $\alpha_{IL}$  zugeordnet. Die durchgezogenen Linien zeigen die berechneten Sorptionsisothermen unter Einsatz der GAB-Isotherme für reines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] gemäß Gl. (2.8) und den Parametern in Tabelle 5.4. Für die IL-Beladung von 1,17 ist die Stelle markiert, an dem das IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch in das Zwischenpartikelvolumen expandiert.

Erneut ist es von Interesse, hinsichtlich der Sorptionskapazität zwischen der Wirkung des Trägers und der IL zu differenzieren. Zu diesem Zweck sind in Abbildung 5.20 abermals die berechneten Sorptionsisothermen aus dem GAB-Modell für das reine [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] aufgetragen. Das SILP-Material mit einer IL-Beladung von 1,17 (kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) auf Kieselgel 150 zeigt für höhere Partialdrücke an Wasserdampf ( $p_{H_2O} > 6$  hPa) eine geringere Kapazität als die reine IL; dies ist charakteristisch für die Expansion der IL/H<sub>2</sub>O-Mischung aus dem Porenraum in das Zwischenpartikelvolumen. Der Übergangsbereich zwischen der Sorption innerhalb des Porennetzwerks hin zu der Ausbreitung des IL/H<sub>2</sub>O-Gemisches in das Zwischenpartikelvolumen ist für hohe anfängliche Porenfüllgrade an IL  $\alpha_{IL}$  optisch weniger deutlich ausgeprägt, d.h. ohne klares Plateau der Sorptionskapazität

(Abbildung 5.20,  $\theta = 1,17$ ). Zudem ist bemerkenswert, dass sich dieses Verhalten in den Sorptionsgleichgewichtsmessungen als vollständig reversibel herausstellt. Das wird durch die Tatsache belegt, dass die untersuchten Proben geschlossene Sorption-Desorptions-Isothermen aufweisen (Abbildung 5.14, Abbildung 5.20). Anders formuliert, liegt das IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch expandiert im Zwischenpartikelvolumen vor und wird anschließend der Wasserdampfpartialdruck verringert, kehrt das sorbierte Wasser in die Dampfphase zurück und die IL-Moleküle werden wieder auf der Kieselgeloberfläche immobilisiert. Demzufolge zeigen alle in dieser Arbeit beschriebenen SILP-Materialien reproduzierbar messbare Wasserdampfsorptionsisothermen.

Die SILP-Materialien mit IL-Beladungen von 0,32 bis 0,80 (kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) auf Kieselgel 150 zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Sorptionsisothermen aus der reinen IL im untersuchten Bereich an Wasserdampfpartialdrücken bis 19 hPa; einzig im niedrigen Partialdruckbereich (< 8 hPa) an Wasserdampf sind mit steigender IL-Beladung  $\theta$  bzw. Porenfüllgrad  $\alpha_{IL}$  Abweichungen zu verzeichnen (Abbildung 5.20). Eine Betrachtung dieses Bereiches ist besonders aufschlussreich über Veränderungen der Energetik der Oberfläche mit steigender Belegung an IL. Zudem besitzt der niedrige Partialdruckbereich für die numerische Modellierung von Durchbruchkurven eine besondere Relevanz; daher soll der Effekt und das Verhalten für niedrige Partialdrücke an Wasserdampf explizit analysiert werden. In Abbildung 5.21 sind die Wasserdampfsorptionsisothermen der SILP-Materialien und die berechneten Isothermen aus dem GAB-Modell für reines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit Fokus auf Wasserdampfpartialdrücke bis 10 hPa gezeigt.

Abbildung 5.21 verdeutlicht, dass mit steigender IL-Beladung  $\theta$  im niedrigen Partialdruckbereich eine Abweichung vom Sorptionsverhalten der reinen IL auftritt. Dies deutet auf einen Effekt der Struktur des Trägermaterials hin. Es zeigt sich keine merklich ausgeprägte Hysterese (Abbildung 5.20), wodurch eine Einwirkung von Kapillarkondensation ausgeschlossen werden kann. Vermutlich führt die zunehmende Füllung des Porensystems zu Engstellen zwischen den IL-Schichten in der Größenordnung des H<sub>2</sub>O-Moleküls, wodurch es zu einem Sorptionsmechanismus ähnlich der Mikroporenfüllung in Adsorbentien kommt. In diesem Fall bietet die Berechnung aus dem GAB-Modell der reinen IL als auch eine Anpassung des GAB-Modells an die Messdaten der SILP-Materialien keine exakte Abbildung des Bereiches niedriger Partialdrücke von Wasserdampf. Über eine Anpassung des Freundlich-Modells gemäß Gl. (2.7) können weitere Aussagen über diesen Bereich getroffen werden. Die Freundlich-Parameter sind in Tabelle 5.5 aufgelistet und die Isothermen sind in Abbildung 5.21 aufgetragen.

Tabelle 5.5: Freundlich-Parameter für die Sorption von Wasserdampf auf (unbeschichteten) Kieselgel 150 und mit den SILP-Materialien mit IL-Beladungen  $\theta$  auf Kieselgel 150 bei 25 °C. Anpassungsbereich bis 6 hPa für  $\theta = 0,80$ ; 1,17, bis 8 hPa für  $\theta = 0,32$ ; 0,53 und bis ca. 14,5 hPa für das reine Kieselgel 150, d.h.  $\theta = 0$  (jeweils  $R^2 \geq 0,999$ ).

$\theta$ in kg <sub>IL</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>	0	0,32	0,53	0,80	1,17
$a_f \cdot 10^{-3}$ in kg <sub>H2O</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup> hPa <sup>-b<sub>f</sub></sup>	8,59	9,88	16,4	24,0	35,8
$b_f$	0,56	0,79	0,82	0,83	0,79

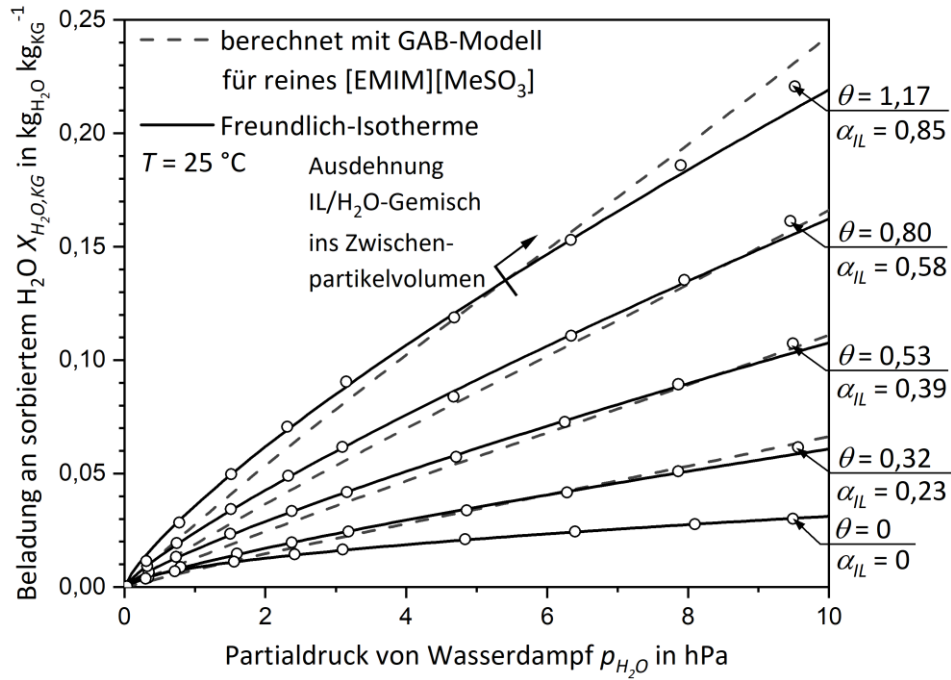


Abbildung 5.21: Wasserdampfsorptionsisothermen von reinem Kieselgel 150 und seinen Beschichtungen an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit IL-Beladungen  $\theta$  bis zu 1,17 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> für Partialdrücke von Wasserdampf bis 10 hPa. Die grauen gestrichelten Linien zeigen die berechneten Sorptionsisothermen unter Einsatz der GAB-Isotherme für reines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] gemäß Gl. (2.8) und den Parametern in Tabelle 5.4. Die durchgezogenen Linien stellen die Freundlich-Isothermen gemäß Gl. (2.7) und den Parametern in Tabelle 5.5 dar.

Die Freundlich-Isothermen bilden die gemessenen Wasserdampfsorptionsisothermen der auf Kieselgel 150 geträgerten IL im niedrigen Partialdruckbereich für sämtliche Beladungen mit exzellenter Genauigkeit ab. Weiterhin kann der (Freundlich-)Parameter  $b_f$  als Maß für die energetische Heterogenität der Sorptionsplätze interpretiert werden (Kap. 2.3.3). So zeigt die Oberfläche des reinen Kieselgel 150 eine relativ hohe Heterogenität, da hochenergetische Silanolgruppen bevorzugt mit den Wassermolekülen interagieren und zwischen den Silanolgruppen hydrophobe Bereiche liegen. Durch die vollständige Belegung der Oberfläche mit den IL-Molekülen kommt es nachweisbar zu einer energetischen Homogenisierung der Sorptionsplätze für Wasser ( $b_f \rightarrow 1$ ). Das bedeutet, dass das erhöhte Wasserdampfsorptionsvermögen der SILP-Materialien, was sich durch den steigenden  $a_f$ -Kapazitätswert zeigt (Kap. 2.3.3), gleichmäßiger über die Oberfläche des Trägermaterials verteilt ist als beim reinen (unbeschichteten) Kieselgel. Daraus folgt, dass die Wasserdampfsorptionsisothermen im niedrigen Partialdruckbereich zunehmend linearer werden. Für das SILP-Material mit einer IL-Beladung von 1,17 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> nimmt die Heterogenität wieder leicht zu, was mutmaßlich auf den Abfall der Sorptionskapazität für Wasserdampf durch die Ausbreitung des IL/H<sub>2</sub>O-Gemischs in das Zwischenpartikelvolumen zurückzuführen ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit dem GAB-Modell für die Sorption von Wasserdampf in reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] eine gute Basis für Gleichgewichtsbetrachtungen bezüglich der Sorptionskapazität der SILP-Materialien vorliegt, jedoch zeigen sich im Bereich niedriger Wasser-

dampfpartialdrücke Abweichungen und die Freundlich-Gleichung liefert eine bessere Beschreibung. Für eine spätere Modellierung der Trocknung im Festbett sollte für die Isotherme die Modellgleichung mit der besten Genauigkeit verwendet werden.

Abschließend soll über das Sorptionsgleichgewicht noch eine Betrachtung der vorteilhaften anfänglichen IL-Beladung  $\theta$  bzw. des initialen Porenfüllgrads an IL  $\alpha_{IL}$  für eine Trocknungsaufgabe erfolgen (Abbildung 5.22). Die Berechnung basiert auf dem GAB-Modell für die Wasserdampfabsorption in reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und der Trägerstruktur des Kieselgel 150. Dabei wird ein typischer Bereich an Betriebsparametern für die Trocknung von Gasströmen, wie z.B. Erdgas, berücksichtigt, d.h. Wasserdampfpartialdrücke von 8,5 hPa bis 23 hPa (Taupunkte 5 °C bis 20 °C) und vorliegende Sorptions- bzw. Prozesstemperaturen von 25 °C bis 35 °C. Um zu vermeiden, dass das binäre IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch das Porensystem des Kieselgel 150 vollständig füllt und in das Zwischenpartikelvolumen expandiert, wird der Gesamtporenfüllgrad an H<sub>2</sub>O und IL auf einen festgelegten Wert von 80 % begrenzt.

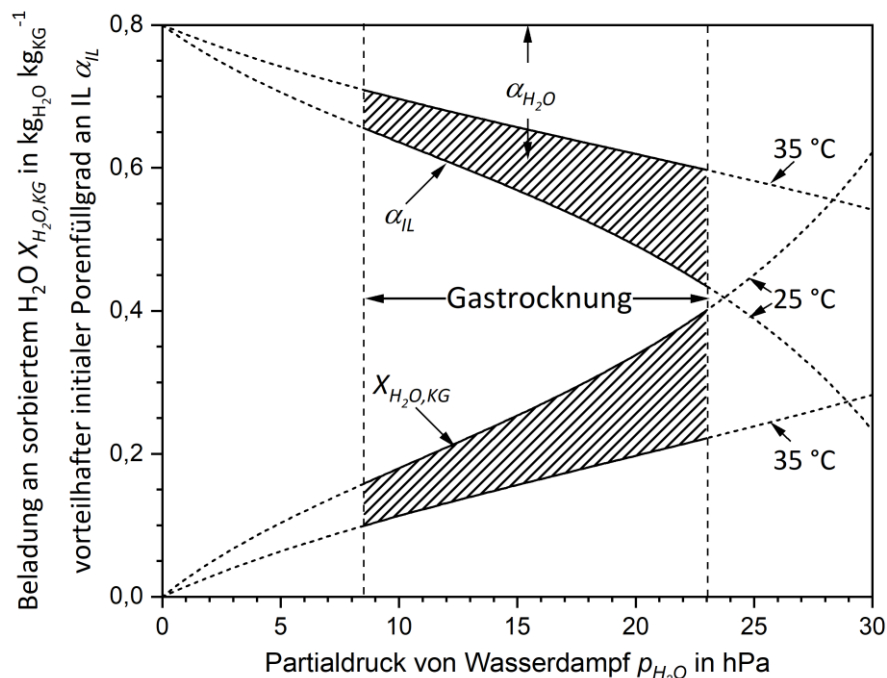


Abbildung 5.22: Wasserdampfsorption von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 150 im technisch relevanten Temperaturbereich von 25 °C bis 35 °C: Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks auf den vorteilhaften anfänglichen Porenfüllgrad an IL  $\alpha_{IL}$  und auf die korrespondierende Massenbeladung an Wasser  $X_{H_2O,KG}$ . Um auszuschließen, dass das IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch die Poren vollständig füllt und sich in das Zwischenpartikelvolumen ausdehnt, wird der Gesamtporenfüllgrad an IL und Wasser auf maximal 80 % festgesetzt. Zudem ist der komplementäre Porenfüllgrad an Wasser  $\alpha_{H_2O}$  dargestellt. Die Berechnung basiert auf der GAB-Isotherme für reines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] gemäß Gl. (2.8) und den Parametern in Tabelle 5.4.

Für eine Prozesstemperatur von 25 °C für die sorptive Trocknung mit SILP-Materialien ergibt sich für den vorteilhaften initialen IL-Porenfüllgrad  $\alpha_{IL}$  ein Bereich von ca. 66 % (8,5 hPa) bis 43 % (23 hPa). Mit steigenden Temperaturen wird der Bereich angehoben und der Porenfüllgrad kann

für 35 °C auf Werte von 71 % (8,5 hPa) bis 60 % (23 hPa) erhöht werden. Der Füllgradanteil an Wasser  $\alpha_{H_2O}$  liegt in den Bereichen von 16 % bis 37 % (25 °C) bzw. 9 % bis 20 % (35 °C). Die korrespondierenden Beladungen an sorbiertem Wasserdampf liegen dann zwischen 0,16 und 0,40 kg Wasser pro kg Kieselgel für 25 °C und 0,10 bis 0,22 kg Wasser pro kg Kieselgel für 35 °C. Für einen Wasserdampfpartialdruck von 17 hPa ( $TP = 15$  °C) ist die Sorptionskapazität des SILP-Materials (pro kg an Trägermaterial) dann etwa sechsmal so groß wie die des reinen Kieselgel 150 und fast dreimal so groß wie die des reinen Kieselgel 60 bei jeweils gleicher Temperatur (Anhang A.3, Abbildung A3.1). Es ist darauf hinzuweisen, dass dies eine reine Gleichgewichtsbetrachtung darstellt. Für einen effizienten dynamischen Trennprozess im Festbett spielt auch die Kinetik des Stofftransports eine wesentliche Rolle. Daher wird im nachfolgenden Kapitel die Kinetik der Wasserdampfsorption in den SILP-Systemen mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] näher untersucht.

## 5.3 Kinetische Untersuchungen zur Wasserdampfsorption

Die Kinetik der Wasserdampfsorption an den Probenmaterialien gibt die Geschwindigkeit an mit der sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt; d.h. die Kinetik bestimmt die Zeit, die die Wassermoleküle benötigen, um von der fluiden Phase in die sorbierte Phase überzugehen. Das Ziel der nachfolgenden Kapitel ist die experimentelle Bestimmung der kinetischen Transporteigenschaften der hergestellten SILP-Systeme mit der geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] für Wasserdampf. Dazu wird zuerst auf Basis der bisherigen Erkenntnisse über die Massenbilanz ein Modellansatz für die dynamische Festbettmodellierung erschlossen (Kap. 5.3.1). Anschließend werden kinetische Betrachtungen am reinen und am mit IL beschichteten Einzelpartikel durchgeführt, um u.a. die Gültigkeit des gewählten Sorptionsterms zu überprüfen (Kap. 5.3.2). Dann werden die in der Festbett-Laboranlage gemessenen Durchbruchkurven der (unbeschichteten) Träger- sowie der SILP-Materialien analysiert, um den Einfluss der imprägnierten IL-Menge und der Porengröße des Trägermaterials auf den Stoffübergang aufzudecken. Für eine vielversprechende SILP-Probe werden die Ergebnisse einer Variation der Betriebsparameter Gesamtdruck, Festbettlänge, Strömungsgeschwindigkeit, Eingangsgehalt an Wasserdampf und Temperatur vorgestellt. Auch das Verhalten am „optimalen Betriebspunkt“ des ausgewählten SILP-Materials wird experimentell untersucht. Die Kinetik der Sorptionsprozesse wird dabei jeweils mit Hilfe des Modells analysiert und abgebildet (Kap. 5.3.3).

### 5.3.1 Modellierung der Sorption von Wasserdampf am Einzelpartikel und im Festbettprozess

#### Modellannahmen:

Die Modellierung und Simulation verfahrenstechnischer Prozesse bedarf stets einer Abwägung zwischen erforderlicher Modellierungstiefe und angemessener Rechenzeit. Um beide Anforderungen in Einklang zu bringen, werden Vereinfachungen getroffen, die dann zu verschiedenen Modellgleichungen bzw. Differentialgleichungssystemen führen.

Die Annahmen für die diskontinuierliche Modellierung der Festbettprozesse, die in dieser Arbeit betrachtet werden, begründen sich wie folgt:

- Es wird angenommen, dass die ionische Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] sowohl in axialer als auch in radialer Richtung konstant und homogen über das Trägermaterial im Festbett verteilt ist (Konstanz der IL-Beladung  $\theta$ ). Diese substantielle Annahme wurde bereits durch Messungen in der Elementaranalyse belegt (Kap. 5.1.3).
- Die Porosität des Bettes und der Partikel ist in axialer und radialer Richtung konstant und homogen über das Festbett verteilt. Eine gleichmäßige Bettporosität  $\varepsilon_B$  ist für Partikel mit Durchmessern größer 50  $\mu\text{m}$  gerechtfertigt [227].
- Das Sorptiv Wasserdampf verhält sich zu jeder Zeit und in jedem Volumenelement der Sorptionskolonne wie ein ideales Gas.
- Die Sorption führt zu keiner Änderung der Strömungsgeschwindigkeit in der Massentransferzone (MTZ), da nur sehr geringe Wasserdampfgehalte im inerten Stickstofftränergas enthalten sind. Kast [185] gibt hierzu ein Kriterium an:  $p_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{Fluid}} M_{\text{Fluid}} \ll 1$ . Die molare Masse der Fluidphase kann mit der molaren Masse des Trärgases, hier Stickstoff, angenähert werden. Demzufolge ergeben sich für Wasserdampfpartialdrücke  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  bis zu 30 hPa und Gesamtdrücken  $p_{\text{ges}} (= p_{\text{Fluid}})$  ab 1 bar aufwärts Werte, die kleiner als 0,02 sind; hierdurch bestätigt sich die Annahme einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit über der gesamten Festbettlänge.
- Es wird Pfropfenströmung (plug flow) sowie der Ausschluss von Massen- und Geschwindigkeitsgradienten in radialer Richtung angenommen.
- Ein konvektiver Stofftransport findet bei den vorliegenden Porendurchmessern ( $\leq 15 \text{ nm}$  bzw.  $150 \text{ \AA}$ ) nur im Zwischenpartikelvolumen statt, d.h. der intrapartikuläre Stofftransport im Porensystem der Partikel basiert ausschließlich auf diffusiven Vorgängen [249].
- Der äußere Stofftransport kann vernachlässigt werden, d.h. keine Diffusion im adhären Grenzfilm der Partikel. Diese Annahme wird im weiteren Verlauf der Arbeit bestätigt. Generell gilt der äußere Transport im Grenzfilm für technisch relevante Strömungsgeschwindigkeiten größer  $0,1 \text{ m s}^{-1}$  als vernachlässigbar [250].
- Sämtliche Phasen und Komponenten im Festbett befinden sich im thermischen Gleichgewicht und während des kompletten Sorptionsprozesses befindet sich das System in einem isothermen Zustand. Durch die (in der Gastrocknung) meist geringen Wasserdampfgehalte, die für Gasreinigungsverfahren kennzeichnend sind, führt die isotherme Modellierung zu realitätsnahen Ergebnissen [150,251]. Zudem sind bei SILP-Materialien die Poren anteilig mit Flüssigphasen gefüllt, die im Vergleich zu Gasphasen höhere volumetrische Wärmekapazitäten aufweisen, sodass in Analogie zur Flüssigphasen-Adsorption von einem isothermen Zustand des Systems ausgegangen werden kann [148]. Zusätzlich zeigen mit Flüssigkeiten gefüllte bzw. imprägnierte poröse Partikel erhöhte Wärmeleitfähigkeiten [252], die folglich den Abtransport der Sorptionswärme begünstigen. Die Gültigkeit der



Annahme isothermer Bedingungen im betrachteten System konnte in den (nachfolgenden) Messungen am Einzelpartikel untermauert werden.

#### Massenbilanz:

Die Grundlage der Festbett-Modellierung stellt die Massenbilanz für ein finites Volumenelement mit der differentiellen Länge  $\partial z$  in axialer Richtung der Sorptionskolonne dar. Sowohl für die reinen Kieselgele als auch für die SILP-Systeme kann unter den oben angeführten Annahmen die Massenbilanz entsprechend Gl. (5.13) aufgestellt werden:

$$\underbrace{\frac{\partial c_{m,H_2O}}{\partial t}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{D_{ax} \frac{\partial^2 c_{m,H_2O}}{\partial z^2}}_{\text{axiale Dispersion}} - \underbrace{\frac{u_L}{\varepsilon_B} \frac{\partial c_{m,H_2O}}{\partial z}}_{\text{Konvektion}} - \underbrace{\frac{(1 - \varepsilon_{ges,0})}{\varepsilon_B} \rho_{KG} \frac{\partial X_{H_2O,KG}}{\partial t}}_{\text{Sorption}} \quad (5.13)$$

Dabei stellt der Term auf der linken Seite von Gl. (5.13) den Akkumulationsterm des (Ad-)Sorptivs dar; die rechte Seite besteht, von links nach rechts, aus dem Term für die axiale Dispersion, dem Konvektionsterm und dem Sorptionsterm. Der Sorptionsterm bezieht sich in dieser Arbeit für sämtliche Proben auf die Gesamtporosität  $\varepsilon_{ges,0}$  (d.h. der Masse) der unbeschichteten Kieselgel-trägermaterialien (Festbettvolumen abzüglich Zwischenpartikel- und Porenvolumen). Das resultiert daraus, dass die Wasserdampfsorptionsisothermen der SILP-Materialien auf die Trockenmassen der unbeschichteten Kieselgelträger normiert wurden; hieraus folgt für eine Konsistenz der Einheiten, dass dann alle Terme in Gl. (5.13) auf die Masse des trockenen Trägers bezogen werden.

#### Sorptionsrate:

Für eine detaillierte numerische Abbildung des Stofftransports aus der (kontinuierlichen) Fluidphase in einem Festbett in das Innere der Partikel (disperse Phase) stehen das Diffusionsmodell und das kinetische Modell zur Auswahl [148,253]. Beim Diffusionsmodell wird der Sorptionsvorgang ausgehend vom 2. Fickschen Diffusionsgesetz berechnet. Dieses Vorgehen bedingt eine relativ hohe Komplexität, einen hohen numerischen Rechenaufwand sowie eine genaue Kenntnis der zugrundeliegenden Transportmechanismen [253]. In der industriellen Praxis sind die der Kinetik zugrundeliegenden Mechanismen für ein spezifisches Stoffsystem für gewöhnlich nicht ausreichend bekannt und entsprechende zeit- und kostenintensive Untersuchungen oft nicht möglich oder nicht wirtschaftlich [148,253]. Zudem ist der exakte Stofftransport in Porensystemen bis heute nicht vollumfänglich erforscht; es existieren zahlreiche wissenschaftliche Kontroversen über die Art und Dominanz einzelner Diffusionsmechanismen [253,254]. Ohne die genaue Kenntnis der Transportmechanismen und ihrer Anteile besitzen Diffusionsmodelle einen sehr spekulativen Charakter und werden daher nur relativ selten angewendet [148]. Mit dem kinetischen Modell, das auch als Linear Driving Force (LDF)-Modell bezeichnet wird, kann der gesamte Stofftransport zwischen der fluiden Phase und dem Sorbens mit einem einzigen effektiven globalen Stoffübergangskoeffizienten beschrieben werden. Der Vorteil liegt hierbei in der Abstraktion des Stofftransports im Porensystem. Durch die Anpassung des globalen effektiven Diffusionskoeffizienten an experimentelle Daten wie z.B. Durchbruchkurven können dann wichtige Informa-

tionen über den intrapartikulären Stofftransport erzielt werden, ohne das Simulationsergebnis durch weitere (spekulative) Annahmen zu beeinflussen. Nachteilig am kinetischen Modell ist die mangelnde Differenzierbarkeit der zugrundeliegenden Transportschritte bzw. -mechanismen. Ziel des DFG-Projektes JE 257/15-2 war es, effektive kinetische Stoffdaten zur praxisnahen Evaluierung des Potenzials geträgerter IL-Systeme in verschiedenen Modifikationen und für verschiedene Betriebsparameter zu gewinnen; eine Aufschlüsselung in die exakten Anteile der zugrundeliegenden Stofftransportmechanismen stand nicht im Vordergrund. Außerdem stellen die untersuchten SILP-Materialien eine neue Art von Sorbenten dar, zu deren physikalischen Transporteigenschaften bei den untersuchten Zuständen bis heute noch keine verwertbaren Kenntnisse vorliegen. Zudem wurde in dieser Arbeit bereits entdeckt, dass sowohl die physikalischen als auch die strukturellen Eigenschaften von SILP-Materialien sich während der Sorption stark verändern, da die anfänglich mit trockenem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] beschichteten Poren (Kap. 5.1.3) sich durch die Wasserdampfsorption mit einem binären IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch füllen (Kap. 5.2.3). Aus den genannten Gründen stellt das kinetische Modell bzw. das LDF-Modell, das bereits zahl- und erfolgreich für die Analyse von dynamischen Adsorptionskolonnen verwendet wird [148,255,256], die opportune Wahl für erste Einblicke in das kinetische Sorptionsverhalten von SILP-Systemen dar. Im Zuge dieser Modellbetrachtung werden alle Stofftransportwiderstände (bzw. Stofftransportmechanismen) zu einem effektiven Stoffübergangskoeffizienten zusammengefasst und mithin in einen fiktiven Grenzfilm „ausgelagert“. Das treibende Potential für die zeitliche Änderung der mittleren Beladung  $\partial X_{H_2O,KG}/\partial t$  entspricht der Differenz zwischen der Beladung  $X_{H_2O,KG,GGW}$ , die zu der anliegenden Sorptivkonzentration im Gleichgewicht gehört, und der zur Zeit  $t$  erreichten mittleren Beladung  $\bar{X}_{H_2O,KG}$ . Der globale Stoffübergangskoeffizient  $k_{LDF}$  erfasst als Summenparameter sämtliche Stofftransportvorgänge [148,173,185]:

$$\frac{\partial X_{H_2O,KG}}{\partial t} = k_{LDF} (X_{H_2O,KG,GGW} - \bar{X}_{H_2O,KG}) \quad (5.14)$$

Auf den LDF-Ansatz wird ebenfalls häufig bei Flüssigphasen-Adsorptionsprozessen zurückgegriffen [148]. Dieser Ansatz ist auch zielführend für die Anwendung auf SILP-Materialien, denn die Erfassung der Triebkraft als globale Differenz aus der im Gleichgewicht aufnehmbaren und der bereits aufgenommenen Wasserdampfbeladung stellt eine sinnvolle Vereinfachung dar. Dabei wird von einer gleichmäßigen, d.h. nicht vom Partikelradius abhängigen Beladung des (Ad-)Sorbens ausgegangen; für SILPs wäre für eine orts aufgelöste Betrachtung über den Partikelradius keine (ausreichende) Datengrundlage vorhanden. Aus Gl. (5.14) wird ersichtlich, dass die Sorptionsrate und somit die Form der Durchbruchkurve und die Breite der Massentransferzone durch das Zusammenspiel der (aus der Thermodynamik vorgegebenen) Triebkraft  $(X_{H_2O,KG,GGW} - \bar{X}_{H_2O,KG})$  und des globalen Stoffübergangskoeffizienten  $k_{LDF}$  bestimmt werden. Mit den Untersuchungen der Isothermen der SILP-Materialien konnte in Kapitel 5.2.3 gezeigt werden, dass vorwiegend die geträgerte IL in den Poren für die Wasserdampfsorption verantwortlich ist. Vor diesem Hintergrund kann eine physikalisch leichter interpretierbare Formulierung gegeben werden, indem der auf die

Trägermasse normierte Sorptionsterm in Gl. (5.14) auf die (Wasserdampf-)Beladung der geträgerten IL-Menge bezogen wird:

$$\frac{\partial X_{H_2O,KG}}{\partial t} = \frac{\partial(\theta X_{H_2O,IL})}{\partial t} = k_{LDF} \theta (X_{H_2O,IL,GGW} - \bar{X}_{H_2O,IL}) \quad (5.15)$$

Mit Gl. (5.15) kann der Sorptionsterm aus der Wasserdampfsorptionsisothermen des reinen [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] im Bulk-Zustand bestimmt werden. Die Differenz zwischen der Gleichgewichtsbeladung der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei anliegender Sorptivkonzentration  $X_{H_2O,IL,GGW}$  und der zur Zeit  $t$  erreichten mittleren Beladung der IL im Partikel  $\bar{X}_{H_2O,IL}$  stellt das treibende Potential dar. Zudem zeigt sich, dass der Betrag des Sorptionsterms proportional zur IL-Beladung  $\theta$  der Partikel ist. Jedoch ist Gl. (5.15) nur zulässig, insofern ausschließlich die Absorption in der IL und keine weiteren Beladungsvorgänge für Wasserdampf wie z.B. Kapillarkondensation auftreten.

Der  $k_{LDF}$ -Koeffizient wird nach dem Ansatz von Glueckauf [257] definiert:

$$k_{LDF} = \frac{60 D_{eff,s}}{d_{par}^2} \quad (5.16)$$

Dabei repräsentiert  $D_{eff,s}$  einen scheinbaren effektiven Diffusionskoeffizienten, dessen Definition im Anschluss präsentiert wird.

#### Diffusiver Stofftransport im Porensystem poröser Medien:

Dem diffusiven Stofftransport im Porensystem der reinen Kieselgele und der SILP-Systeme stehen mehrere Stofftransportwiderstände entgegen, die je nach Systemeigenschaften eine unterschiedlich starke Ausprägung aufweisen [148,185,220].

Für eine erste Abbildung der Kinetik soll der diffusive Stofftransport in den Poren der unbeschichteten und beschichteten Partikel mit einem häufig für (klassische) Adsorbentien und Gasphasenadsorption gewählten Ansatz berechnet werden. Dazu wird zunächst ein scheinbarer effektiver Diffusionskoeffizient  $D_{eff,s}$  definiert [206]:

$$D_{eff,s} = \frac{D_{eff}}{\left( \varepsilon_{p,\theta} + \frac{RT\rho_{par}}{M_{H_2O}} \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial p_{H_2O}} \right)} \quad (5.17)$$

$D_{eff,s}$  berücksichtigt den Einfluss des (Ad-)Sorptionsgleichgewichts auf die Sorptionsrate durch Aufnahme des Sorptivs in den Poren und die damit verbundene Abhängigkeit von der Beladung. Demzufolge nimmt  $D_{eff,s}$  mit steigender Stärke der (Ad-)Sorption ab. Es ist anzumerken, dass Gl. (5.17) keine physikalische Bedeutung hat, sondern einen zweckdienlichen Ansatz für praktische Berechnungen darstellt [258]. In der Herleitung von Gl. (5.17) wurde die Annahme getroffen, dass die (Ad-)Sorptivphase im Porensystem sich augenblicklich im Gleichgewicht mit der (ad-)sorbierten Phase befindet [258]. Zudem wurde Meso- und Makroporendiffusion angenommen. Die Gl. (5.17) hat ihren Ursprung in der Gasphasenadsorption; für mit Flüssigkeiten gefüllte Poren ist bekannt, dass der dynamische Einfluss der Isotherme auf den Sorptionsprozess ver-

ringert wird [148]. Die in Kap. 2.4.2 beschriebene Prozessdynamik ist dann nicht mehr vorbehaltlos gültig.

Für den Diffusionskoeffizienten in den Poren poröser Materialien muss berücksichtigt werden, dass nur ein zur Porosität proportionaler Anteil der Partikel durchlässig ist und die Diffusionswege gewunden sind. Es gilt dann:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_{p,\theta}}{\tau} D_{pore} \quad (5.18)$$

Hierbei sind  $\varepsilon_{p,\theta}$  die Porosität der jeweiligen Probe mit IL-Beladung  $\theta$ ,  $\tau$  die Tortuosität des Partikels und  $D_{pore}$  die Diffusionsfähigkeit in den Poren.

Die Knudsenzahl  $Kn$  beschreibt das Verhältnis der mittleren freien Weglänge  $\Lambda$  zur charakteristischen Länge  $L$  eines Systems, d.h.  $Kn = \Lambda/L$ . Die charakteristische Länge poröser Partikel ist ihr mittlerer Porendurchmesser. Die mittlere freie Weglänge von Wasserdampf in Stickstoff ist für verschiedene Temperaturen und Drücke in Anhang A.4 (Abbildung A4.1) gegeben. Die Knudsen-Zahlen der Proben in dieser Arbeit liegen dabei im Übergangsbereich ( $0,1 < Kn < 10$ ), d.h. das sowohl Knudsen-Diffusion als auch freie Gasdiffusion zum Stofftransport in den Poren beitragen. Ist eine Zuteilung der freien Gasdiffusion von Wasserdampf im Stickstoffträrgas  $D_{H_2O,N_2}$  und der Knudsen-Diffusion  $D_{Kn}$  zu unterschiedlichen Porenklassen bzw. -größen möglich, dann gilt bei äquimolarer Diffusion eine reziproke Überlagerung der beiden Diffusionskoeffizienten gemäß der Bosanquet-Gleichung [259]:

$$D_{pore} = \left( \frac{1}{D_{H_2O,N_2}} + \frac{1}{D_{Kn}} \right)^{-1} \quad (5.19)$$

Mit Gl. (5.19) werden die Transportwiderstände als eine Reihenschaltung aus freier Gasdiffusion und Knudsen-Diffusion betrachtet [260]. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient berechnet sich zu

$$D_{Kn} = \frac{1}{3} d_{pore,\theta} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{H_2O}}} \quad (5.20)$$

Der binäre molekulare Gasdiffusionskoeffizient  $D_{H_2O,N_2}$  von Wasserdampf in Stickstoff wurde von Schwertz et al. [261] zu  $0,256 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $34,4 \text{ °C}$  und  $1013 \text{ hPa}$  bestimmt und wird über die Beziehung  $D_{H_2O,N_2} \sim T^{1,75} p_{ges}^{-1}$  auf die jeweiligen Versuchsbedingungen referenziert [206].

#### Stoffparameter:

Die Tortuosität bzw. der Umwegfaktor  $\tau$  kennzeichnet den Windungsgrad der Diffusionspfade in porösen Materialien. Zahlreiche Korrelationen verknüpfen die Tortuosität mit der Porosität eines Partikels; für die reinen Trägermaterialien mit  $\varepsilon_{p,0}$  von 0,59 bis 0,71 werden dabei Werte für  $\tau$  von 1,5 bis 4 empfohlen [206]. Wie in Kapitel 5.1.3 gezeigt wurde, kommt es durch die Beschichtung mit der IL zu einer Verringerung der Partikelporosität, wodurch die Abnahme der Querschnittsfläche für den Transport in der Gasphase berücksichtigt wird. Ein Unterschied zum Kieselgelträgermaterial als Feststoff besteht jedoch darin, dass die geträgerte IL-Phase für die Absorption und eine diffusive Verteilung des Wasserdampfs (in der IL) zugänglich ist. Aus diesem Grunde

wird davon ausgegangen, dass die Art der Diffusionswege der Wasserdampfmoleküle erhalten bleibt; daher wird für die Modellierung sämtlicher in dieser Arbeit vermessenen Proben eine Tortuosität von  $\tau = 3$  angenommen.

Die Partikelporosität  $\varepsilon_{p,\theta}$  eines SILP-Materials mit der IL-Beladung  $\theta$  kann dabei über die Rein-  
stoffeigenschaften des Trägers und des [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] gemäß Gl. (5.10) berechnet werden.

Die in der Massenbilanz vorkommende gesamte Porosität des Festbetts  $\varepsilon_{ges,0}$ , die als das Verhältnis der Summe aus Zwischenpartikelvolumen und Porenvolumen zum Gesamtvolumen des Festbetts definiert ist, kann aus der Partikelporosität der reinen (unbeschichteten) Kieselgele  $\varepsilon_{p,0}$  (Tabelle 5.1) und der Bettporosität  $\varepsilon_B$  berechnet werden

$$\varepsilon_{ges,0} = \varepsilon_B + \varepsilon_{p,0} (1 - \varepsilon_B) \quad (5.21)$$

Um die Massenbilanz über das Festbett zu schließen, wird dessen (genaue zu modellierende) Länge in der Sorptionskolonne  $L_B$  aus der eingewogenen Probenmasse berechnet:

$$L_B = \frac{m_{Probe}}{(1 + \theta)(1 - \varepsilon_{ges,0})\rho_{KG} \left(\frac{d_K}{2}\right)^2 \pi} \quad (5.22)$$

Hierbei ist  $m_{probe}$  die gesamte eingewogene Probenmasse (Trägermaterial mit IL) und  $d_K$  der Kolonnen- bzw. Festbettdurchmesser. Mit diesem Vorgehen wird das Ergebnis der Modellierung vom Einfluss der Bettporosität  $\varepsilon_B$  entkoppelt, d.h. mit diesem Vorgehen spielt der Wert von  $\varepsilon_B$  keine Rolle mehr und wird für die Modellierung exemplarisch zu 0,40 gesetzt. (Der Vollständigkeit halber soll angemerkt werden, dass über einen Abgleich der Bettlängen mit den eingewogenen Probenmengen im Glasrohr gemäß Gl. (5.22), je nach Probe und Einbau, der Wertebereich der tatsächlichen Bettporosität zu 0,40 bis 0,45 bestimmt wurde.)

#### Lösung des numerischen Differentialgleichungssystems:

Bei Gl. (5.13) handelt es sich um eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung in der Ortskoordinate und erster Ordnung in der Zeitkoordinate. Daraus ergibt sich die Forderung nach zwei Randbedingungen und einer Anfangsbedingung. Gl. (5.14) ist eine partielle Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit, daher ist hier eine Anfangsbedingung notwendig.

$$\begin{aligned} c_{m,H_2O}(z > 0, t = 0) &= 0 & c_{m,H_2O}(z = 0, t = 0) &= c_{m,H_2O,ein} \\ \frac{\partial c_{m,H_2O}}{\partial z_{z=L_B}} &= 0 & c_{m,H_2O}(z = 0, t) &= c_{m,H_2O,ein} \end{aligned}$$

Die Rand- und Anfangsbedingungen definieren eine anfänglich leere Sorptionskolonne mit unbeladenem Sorptionsmaterial und ohne Gradienten am Ende des Festbettes. Es herrscht zu jeder Zeit thermisches Gleichgewicht. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  erfolgt am Ort  $z = 0$  ein sprunghafter Anstieg des Wasserdampfgehalts bzw. der absoluten Feuchte von Null auf  $c_{m,H_2O,ein}$ .

Das gekoppelte partielle Differentialgleichungssystem wurde numerisch mittels der Software *Matlab™* gelöst.

### Bestimmung kinetischer Daten aus den Messungen der Durchbruchkurven:

Im Vergleich zu den Untersuchungen von (Ad-)Sorptionsgleichgewichten stellt die Gewinnung kinetischer Daten grundsätzlich eine komplexere Forschungsaufgabe dar [262]. In der Literatur vorliegende Arbeiten umfassen dabei die Anwendung von Messverfahren wie die Zero-Length-Column-Methode (ZLC), Feldgradienten-Spektroskopie (PFG-NMR), Neutronenspinchospektroskopie und quasielastische Neutronenstreuung (QENS). Studien mit mehr Anwendungsbezug bestimmen die Massentransferkoeffizienten durch Anpassung der simulierten Durchbruchkurven an die Form der experimentell bestimmten Durchbruchkurven [263–268]. Im Falle der Anpassung des Linear Driving Force-Koeffizienten  $k_{LDF}$  entspricht dieser einem effektiven globalen Stofftransportparameter über das gesamte Partikel; dieser Koeffizient bezieht alle physikalischen Transportmechanismen mit ein und ist maßgeblich für die Form der Durchbruchkurve und daraus abgeleitete Größen wie z.B. der Höhe der Massentransferzone (HTZ). Die einzelnen physikalischen Stofftransportschritte sind nicht differenzierbar, die gewonnen Parameter jedoch zweckmäßig zur praktischen Auslegung von technischen Sorptionsprozessen. Im Vorfeld der Modellierung der Festbettversuche wurde ein Plausibilitätstest und eine Parameterstudie durchgeführt, deren Ziel es war, den Einfluss der einzelnen Betriebs- und Stoffparameter auf den kinetischen Stofftransport bzw. auf die modellierte Durchbruchkurve zu ermitteln.

### 5.3.2 Kinetische Untersuchungen am Einzelpartikel

Im Vorfeld der kinetischen Untersuchungen zur Wasserdampfsorption wurden zunächst die strukturellen Eigenschaften des weitporigen kugelförmigen Partikels durch  $N_2$ -Physisorptionsmessungen vor und nach der Nassimprägnierung mit  $[EMIM][MeSO_3]$  bestimmt. Die Tabelle 5.6 zeigt eine Übersicht der Charakteristika des Einzelpartikels im reinen Zustand ( $\theta = 0$ ) und mit einer IL-Beladung  $\theta$  von  $0,52 \text{ kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$ .

Tabelle 5.6: Charakteristika des Einzelpartikels vor und nach der Nassimprägnierung mit der ionischen Flüssigkeit  $[EMIM][MeSO_3]$ .

Eigenschaft	reines Partikel (ohne IL)	beschichtetes Partikel
Partikeldurchmesser $d_{par}$ in mm	3	3
IL-Beladung $\theta$ in $\text{kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$	0	0,52
Partikelmasse $m_{par}$ in mg	12,72	19,27
$a_{BET}$ in $\text{m}^2 \text{ g}_{KG}^{-1}$	558	195
$v_{pore,\theta}$ in $\text{cm}^3 \text{ g}_{KG}^{-1}$	0,65	0,26
$\varepsilon_{p,\theta}$	0,58	0,20
$d_{pore,\theta}$ in nm	5	(5, siehe Text)

Die zugehörigen  $N_2$ -Physisorptionsisothermen des Einzelpartikels im unbeschichteten und im mit IL beschichteten Zustand sind im Anhang A.4 (Abbildung A4.2) gezeigt. Die BET-Oberfläche des Partikels mit IL-Beschichtung wurde aufgrund des geringen  $C_{BET}$ -Wertes (= 22,3) wieder mit dem Faktor 1,23 (=  $0,2/0,162$ ; siehe Kap. 5.1.3) korrigiert, um die real vorliegenden Verhältnisse besser zu beschreiben. Mit der BJH-Methode wurden die spezifischen Porenvolumina  $v_{pore,\theta}$  des reinen und des beschichteten Partikels aus dem Desorptionsast ihrer  $N_2$ -Physisorptionsisothermen ermittelt. Der Porenfüllgrad an IL  $\alpha_{IL}$  des Partikels nach der Beschichtung wird mit Gl. (2.3) zu 0,65 (bei  $35^\circ\text{C}$ ) errechnet. Mit Gl. (5.5) ergibt sich dann die mittlere Anzahl an IL-Lagen  $N_{IL}$  zu 1,1. Die (wahre) Feststoffdichte des reinen (unbeschichteten) Kieselgelpartikels wurde gemäß dem beschriebenen Vorgehen in Kapitel 4.3 mit einer Probenmenge aus mehreren Partikeln des gleichen Kieselgels zu  $2160 \text{ kg m}^{-3}$  bestimmt. (Hinweis: Durch die geringe Probenmasse war eine Dichtebestimmung mit dem einzelnen Partikel nicht möglich.) Die intrapartikuläre Porosität des reinen (unbeschichteten) Partikels lässt sich dann mit Gl. (2.4) zu 0,58 und die des beschichteten Partikels mit Gl. (5.10) zu 0,2 bestimmen. Es soll angemerkt werden, dass das Partikel sowohl im reinen als auch im mit IL beschichteten Zustand Flaschenhalssporen aufweist, was am steilen Verlauf des Desorptionsastes beider Proben zu erkennen ist. Dementsprechend wurden für die Bestimmung der Porenradienverteilungen des kumulativen Porenvolumens die Adsorptionsäste der  $N_2$ -Physisorptionsisothermen verwendet; die Werte des kumulativen Porenvolumens werden dabei auf die aus der Desorption ermittelten spezifischen Porenvolumen normiert (Tabelle 5.6). Eine

Darstellung der Porenradienverteilungen des kumulativen Porenvolumens des Einzelpartikels vor und nach der Beschichtung mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] befindet sich im Anhang A.4 (Abbildung A4.3); im Porensystem des Partikels füllen sich besonders die kleinen Poren mit der IL. Eine Abschätzung der IL-Schichtdicke aus der Kantenlänge eines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]-Ionenpaares  $s_{IL}$  und der mittleren Anzahl an Lagen  $N_{IL}$  zeigt, dass Mikroporen bis 1,5 nm vollständig gefüllt sein müssten. Jedoch ist eine Untersuchung des Bereiches mit Porendurchmessern kleiner 3 nm mit der N<sub>2</sub>-Physisorption nicht möglich. Einige Autoren empfehlen die Verwendung des Durchmessers mit dem halben kumulativen Porenvolumen als mittleren Porendurchmesser [269]. Mit dieser Betrachtung kann für das beschichtete Einzelpartikel gefolgert werden, dass durch die heterogene Verteilung der IL im Porensystem (Kap. 5.1.3, Abbildung 5.7) ein mittlerer Porendurchmesser von etwa 5 nm verbleibt (Anhang A.4, Abbildung A4.3).

Im Weiteren wurde gravimetrisch die Kinetik der Wasserdampfsorption für das Einzelpartikel im reinen und im mit IL beschichteten Zustand bei 35 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 9 hPa vermessen. Die zeitlichen Verläufe der Masse des unbeschichteten und des mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] beschichteten Partikels während der Wasserdampfsorption sind in Abbildung 5.23 gezeigt.

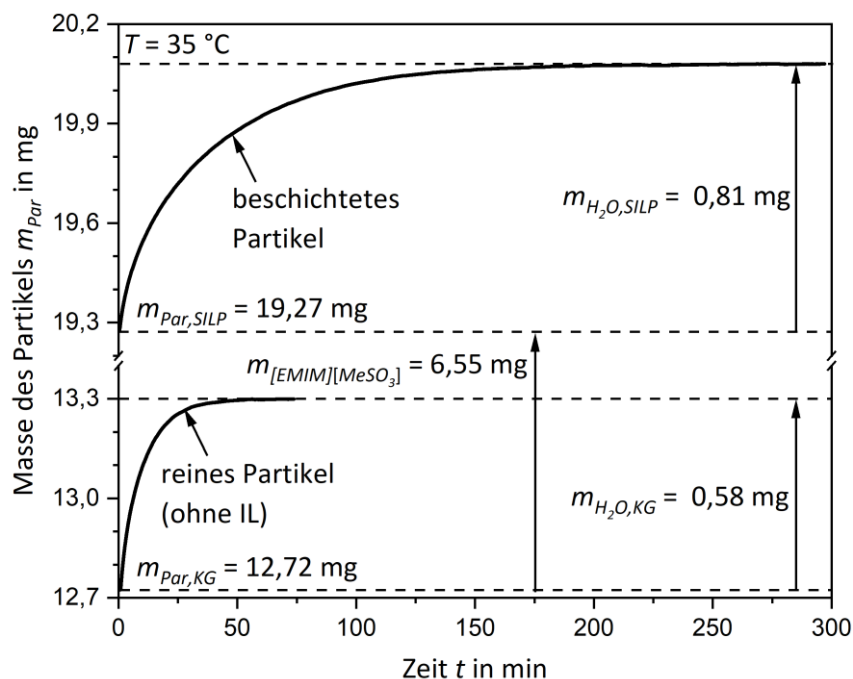


Abbildung 5.23: Zeitliche Verläufe der Masse für das Partikel im reinen (unbeschichteten) und im mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] beschichteten Zustand bei der Umströmung mit feuchtem Stickstoff ( $\dot{V}_{N_2,H_2O} \approx 150\text{ ml min}^{-1}$  bei 20 °C und 1013 hPa) mit einem Wasserdampfpartialdruck von  $9 \pm 0,1\text{ hPa}$  bei 35 °C im Versuchsaufbau mit der Thermowaage. Die Wasserdampfsorption beginnt zum Zeitpunkt  $t = 0$ .

Das reine (unbeschichtete) Kieselgelpartikel hatte eine Trockenmasse von etwa 12,7 mg und nahm bei einem Wasserdampfpartialdruck von 9 hPa eine Wassermasse von 0,58 mg ( $0,046\text{ kg}_{H_2O}\text{ kg}_{KG}^{-1}$ ) auf. Der Beladungsvorgang des Partikels erstreckte sich dabei über etwa 70 Minuten. Mittels Nassimprägnierung wurde anschließend [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit einer Masse von



6,55 mg in das Porensystem des Partikels eingebracht, was einer IL-Beladung von  $0,52 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  ( $\alpha_{\text{IL}} = 0,65$ ) entspricht. Daraufhin wurde das imprägnierte Partikel, analog zum reinen Partikel, mit einem Wasserdampfpartialdruck von 9 hPa im Stickstoffträgergas umströmt. Es zeigte eine um etwa 40 % erhöhte Wassersorptionskapazität von 0,81 mg ( $0,064 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  bzw.  $0,124 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{IL}}^{-1}$ ). Der Sorptionsvorgang wurde dabei verlangsamt und erreichte den Gleichgewichtszustand nach über 220 Minuten, was einer Verdreifachung der Sorptionsdauer entspricht. In Abbildung 5.24 sind die Massenänderungen durch die Aufnahme von Wasserdampf für das Partikel im reinen (unbeschichteten) und im mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] beschichteten Zustand in Abhängigkeit der Sorptionsdauer gegenübergestellt.

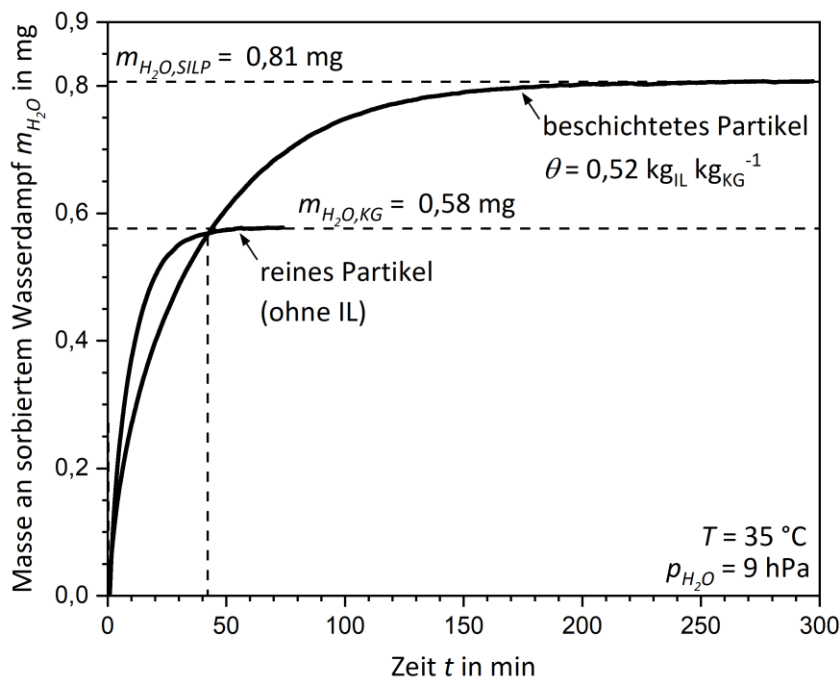


Abbildung 5.24: Zeitliche Verläufe der Massenänderung an sorbiertem Wasserdampf für das Einzelpartikel im reinen (unbeschichteten) Zustand und im mit IL beschichteten Zustand. Die Sorption bei einer Temperatur von 35 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von  $9 \pm 0,1$  hPa in der Thermowaage beginnt zum Zeitpunkt  $t = 0$ .

Bei der Wasserdampfsorption eines Partikels mit einem Durchmesser von 3 mm und einem mittleren Porendurchmesser von ca. 5 nm ist es naheliegend, dass die Diffusion im Porensystem den dominierenden Transportschritt darstellt; der Verlauf der Massenänderung bzw. der Beladung ist somit charakteristisch für den intrapartikulären Stofftransport. Aus Abbildung 5.24 ist ersichtlich, dass die Sorption von Wasserdampf im reinen Kieselgelpartikel in den ersten 20 Minuten deutlich schneller abläuft als im mit IL beschichteten Partikel. Allerdings nähert sich das reine Einzelpartikel bereits nach 30 Minuten allmählich seinem Sättigungszustand. Die Triebkraft der Sorption, die dem Gradienten zwischen der Wasserbeladung im Gleichgewicht und der bereits aufgenommenen Beladung entspricht, nimmt dadurch ab und der Stofftransport kommt sukzessive zum Erliegen. Aufgrund der höheren Sorptionskapazität des beschichteten Partikels bleibt dessen Triebkraft (bzw. Beladungsgradient) über einen längeren Zeitraum groß; die aufgenommene Wasser-

masse des beschichteten Partikels stimmt dann bereits nach ca. 43 Minuten mit der des reinen Partikels (0,57 mg) überein. Im weiteren zeitlichen Verlauf zeigt sich die erhöhte Aufnahmekapazität des mit IL beschichteten Partikels (Abbildung 5.24). Lässt man einen Sorptionsprozess für 70 Minuten ablaufen – das entspricht der Sorptionsdauer bis zum Sättigungszustand des reinen (unbeschichteten) Partikels – besitzt das beschichtete Partikel bereits eine um 18 % verbesserte Sorptionskapazität für Wasserdampf (0,684 mg). Im Vergleich zum reinen Partikel ist die Verlangsamung des Stofftransports im beschichteten Partikel mit zunehmender Sättigung gleichmäßiger; jedoch vor allem für hohe Beladungsgrade erheblich. Dies zeigt sich dadurch, dass das beschichtete Einzelpartikel nach ca. 90 Minuten mit über 90 % der aufnehmbaren Wassermasse beladen ist, während die restlichen 10 % bis zur vollständigen Sättigung des Partikels über 150 weitere Minuten benötigen. Die starke Verlangsamung des Stofftransports ist auf die Füllung der Poren mit einem zunehmend gesättigten [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O-Gemisch zurückzuführen.

Eine analytische Näherungslösung des 2. Fickschen Gesetzes für den zeitlichen Verlauf der Beladung im Einzelpartikel kann mit Gl. (5.23) gegeben werden [173,185,255,257]:

$$\frac{X_{H_2O}(t)}{X_{H_2O}(\infty)} = 1 - e^{-k_{LDF} t} \quad (5.23)$$

Mit  $k_{LDF}$  gemäß Gl. (5.16). Die Gl. (5.23) gilt für einen konstanten (scheinbaren) effektiven Diffusionskoeffizienten (d.h. einer linearen Sorptionsisotherme), einen vernachlässigbaren äußeren Stoffübergang und einer sprunghaften Änderung des Sorptivgehalts an der äußeren Oberfläche des Einzelpartikels.

In Abbildung 5.25 sind die Beladungskurven des reinen (unbeschichteten) und des beschichteten Kieselgelpartikels sowie ein Vergleich der Wasserdampfbeladungen bei Sättigung mit den volumetrisch bestimmten Sorptionsisothermen (Autosorb IQ) gezeigt. Zum einen ist zu entnehmen, dass die Sättigungsbeladung an Wasserdampf bezogen auf die Trockenmasse des Kieselgels (0,045 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>G</sub><sup>-1</sup>) für das reine Partikel sehr gut mit der Isotherme übereinstimmt. Weiterhin kann der zeitliche Verlauf der Beladungskurve mit Gl. (5.23) und einem angepassten  $k_{LDF}$ -Wert von 0,11 min<sup>-1</sup> sehr gut abgebildet werden; der gemessene globale effektive Diffusionskoeffizient ( $D_{eff}$ ) kann dann mit Gl. (5.16) zu  $2,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  berechnet werden. Ein Abgleich mit dem aus den Gleichungen (5.17) bis (5.20) theoretisch vorhergesagten Wert erfolgt nachfolgend. Die mittlere freie Weglänge von Wasserdampf in Stickstoff beträgt bei 35 °C etwa 55 nm (Anhang A.4, Abbildung 4.1), sodass die Knudsen-Zahl einen Wert von 11 annimmt; d.h. die Knudsen-Diffusion dominiert den Stofftransport in den Poren. In Gl. (5.18) wird daher der Knudsen-Diffusionskoeffizient  $D_{Kn}$  für den Diffusionskoeffizienten im Porensystem  $D_{pore}$  eingesetzt. Die Tortuosität  $\tau$  des Partikels wurde über die Korrelation  $1/\varepsilon_{p,0}$  zu 1,7 abgeschätzt [206]. Die lokale Steigung konnte aus der (am Messpunkt linearen) Isothermen zu  $29 \cdot 10^{-6} \text{ kg}_{H_2O} \text{ Pa}^{-1}$  bestimmt werden. Mit diesen Angaben und den Stoffdaten in Tabelle 5.6 ergibt sich der theoretische effektive globale Diffusionskoeffizient zu  $0,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der aus der Messung bestimmte Wert für den effektiven globalen Diffusionskoeffizienten von  $2,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Auftretende Abweichungen des Diffusionskoeffizienten in den Poren

werden in der Adsorptionstechnik oft mit dem unbestimmten Einfluss der Oberflächendiffusion in der adsorbierten Phase erklärt; deren Einfluss ist im Vergleich zur freien Diffusion und der Knudsen-Diffusion bis heute nicht vollständig verstanden. Zudem wird Gl. (5.17) meist für größere Porendurchmesser herangezogen; der intrapartikuläre Stofftransport der geringen Porendurchmesser des Partikels wird damit aber nicht exakt beschrieben. Ein weiterer Grund für die Diskrepanz zwischen Messung und Berechnung könnte die geringe Probenmasse bzw. -menge des einzelnen Partikels sein (12,3 mg), wodurch es sowohl für die strukturelle Charakterisierung mit der  $N_2$ -Physisorption als auch für die volumetrische Bestimmung der Wasserdampfsorptionsisothermen zu höheren Messunsicherheiten kommt. Durch die hohe Anzahl an Stoffdaten und Parametern mit naturgemäßen Unsicherheiten stellt die Gewinnung von kinetischen Daten durch die Anpassung der Modellgleichungen an experimentelle Daten insbesondere für neue Stoffsysteme ein häufiges Vorgehen in der Adsorptionstechnik dar.

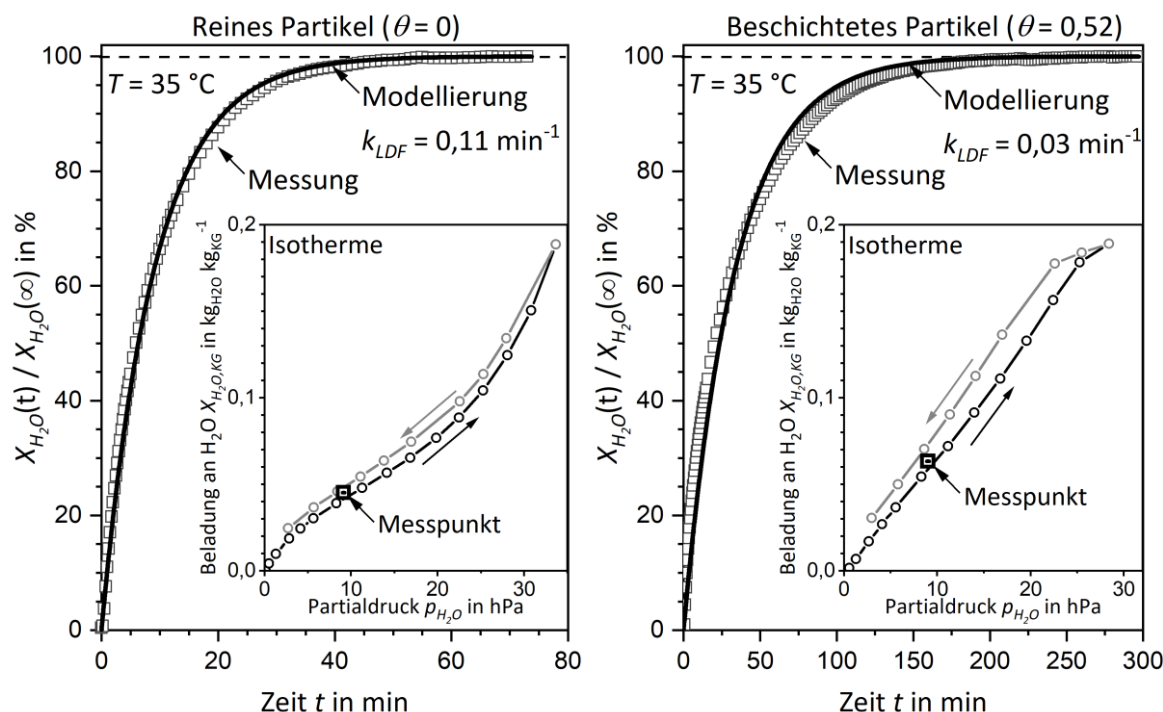


Abbildung 5.25: Beladungskurven an Wasserdampf für das Partikel im reinen (unbeschichteten) Zustand (links) und im mit IL beschichteten Zustand (rechts) bei einer Versuchstemperatur von  $35^\circ\text{C}$  und einem Wasserdampfpartialdruck von  $9 \pm 0,1 \text{ hPa}$  in der Thermowaage. Die Quadrate stellen die Messpunkte und die durchgezogene Linie die Modellierung nach Gl. (5.23) dar. Die einliegenden Diagramme zeigen die mit der Thermowaage gemessenen Sättigungsbeladungen an Wasserdampf im Vergleich zu den mit dem Autosorb IQ gemessenen Sorptionsisothermen der jeweiligen Partikel bei  $35^\circ\text{C}$ .

Die zeitliche Beladungskurve des Einzelpartikels nach der Beschichtung mit  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  ist ebenfalls in Abbildung 5.25 (rechts) dargestellt. Auch für das Partikel mit imprägnierter IL stimmt die aufgenommene Wasserdampfbeladung bei Sättigung, die mit der Thermowaage ermittelt wurde, gut mit der zuvor volumetrisch gemessenen Isotherme überein; die nahezu lineare Iso-

therme bewirkt eine lineare Triebkraft des Stofftransports und erklärt die gleichmäßige Beladungskurve (Abbildung 5.24). Der zeitliche Verlauf der Beladungskurve kann mit Gl. (5.23) mit einem (angepassten)  $k_{LDF}$ -Koeffizienten von  $0,03 \text{ min}^{-1}$  mit sehr guter Übereinstimmung abgebildet werden. Der um den Faktor vier geringere  $k_{LDF}$ -Wert zeigt, dass der Stoffübergang durch die Einbringung der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] in das Porensystem des Partikels deutlich verlangsamt wird. Der effektive globale Diffusionskoeffizient berechnet sich mit Gl. (5.16) zu  $7,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ein Vergleich zwischen dem gemessenen mit dem theoretischen scheinbaren effektiven Diffusionskoeffizienten soll auch hier erfolgen. Die Verkleinerung der für Diffusion zugänglichen Gasphase im Porensystems durch die ins Porensystem eingebrachte IL wird durch die intrapartikuläre Porosität  $\varepsilon_{p,\theta}$  berücksichtigt. Die Frage nach dem Einfluss auf die Tortuosität ist nicht eindeutig zu beantworten, da die IL-Phase in den Poren für einen diffusiven Stofftransport der Wassermoleküle zugänglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird unterstellt, dass sich die Natur der Windungen der Diffusionswege nicht grundlegend ändert und somit die Tortuosität trotz der Beschichtung mit IL bei  $\tau = 1,7$  verbleibt. Die lokale Steigung der (am Messpunkt linearen) Isotherme beträgt  $60 \cdot 10^{-6} \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Pa}^{-1}$ . Durch die Normierung der Sorptionsisotherme bzw. der Beladung auf die Trockenmasse des Kieselgelträgers muss für den Sorptionsterm in Gl. (5.17) die Beziehung  $\partial X_{\text{H}_2\text{O},\text{SILP}} = 1/(1 + \theta) \partial X_{\text{H}_2\text{O},\text{KG}}$  berücksichtigt werden. Mit diesem Vorgehen berechnet sich für das beschichtete Partikel aus der Theorie ein Wert für den globalen effektiven Diffusionskoeffizienten von  $2,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; dieser liegt wieder in der gleichen Größenordnung wie der Wert, der aus der Messung bestimmt wurde. Die Diskrepanz ist vermutlich auf dieselben Ursachen wie im Falle des reinen Partikels zurückzuführen. Ein Beitrag der IL-Monolage zum diffusiven Stofftransport in den Poren ist unwahrscheinlich, da die IL-Monolage ( $N_{\text{IL}} = 1,1$ ) durch starke Wechselwirkungen mit der Oberfläche meist eine hohe Viskosität aufweist und somit geringe Stofftransporteigenschaften besitzt. Zudem ist ein paralleler Transport von H<sub>2</sub>O-Molekülen in der geträgerten IL-Schicht auszuschließen, da bereits der Diffusionskoeffizient von Wasser in reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] ( $D_{\text{H}_2\text{O},\text{IL}} \approx 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bei 35 °C [14]) um mehrere Größenordnungen unterhalb des Wertes des Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf im Stickstoffträrgas ( $D_{\text{H}_2\text{O},\text{N}_2} \approx 2,56 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bei 35 °C [261]) liegt. Es zeigt sich, dass die Beschreibung der zeitlichen Beladungskurven des Einzelpartikels sowohl in reiner als auch in beschichteter Variante im untersuchten Bereich mit guter Genauigkeit unter Annahme eines konstanten scheinbaren effektiven Diffusionskoeffizienten bzw.  $k_{LDF}$ -Koeffizienten erfolgreich möglich ist. Dabei liefert der theoretische Ansatz gemäß den Gl. (5.17) bis (5.20) einen ersten Richtwert.

Weiterführend kann anhand der gewonnenen Daten die Gültigkeit des kinetischen Ansatzes bzw. des LDF-Modells geprüft werden. Yang betonte [256], dass für die Herleitung von Gl. (5.14) ausreichend lange Austauschzeiten notwendig sind; das Kriterium formuliert sich mithin zu

$$\frac{D_{\text{eff}} \Delta t}{r_{\text{Par}}^2} > 0,1 \quad (5.24)$$

Hier ist  $\Delta t$  die Zeitspanne bis zum Erreichen des Sättigungszustandes und  $r_{\text{Par}}$  ist der Partikelradius. Mit den aus den Messungen erhaltenen Werten des globalen effektiven Diffusionskoeffizien-

ten und den jeweiligen Sorptionsdauern ergibt sich für das Partikel sowohl im reinen als auch im beschichteten Zustand ein Wert von ca. 0,5. Das stellt die Eignung des kinetischen Modells zur Beschreibung des Stoffübergangs in den reinen Kieselgelen und den SILP-Materialien heraus, insbesondere wenn berücksichtigt wird, dass (in den Versuchen) im Festbett die Konzentrationsänderung in einem finitem Volumenelement der Schüttung nicht sprunghaft erfolgt [251].

Abschließend soll durch eine Betrachtung der aufgezeichneten Partikeltemperatur in den thermogravimetrischen Sorptionsmessungen die Isothermie der Partikel beleuchtet werden. Zu diesem Zweck sind im Anhang A.4 (Abbildung A4.4) die korrelierenden Partikeltemperaturen zu den zeitlichen Verläufen der Masse während der Sorptionsvorgänge gezeigt. Für das reine (unbeschichtete) Partikel zeigt sich eine maximale Temperaturerhöhung von  $\Delta T = 1\text{ °C}$  innerhalb der ersten 10 Minuten der Sorption. Für das mit IL beschichtete Partikel beträgt die maximale Temperaturerhöhung trotz höherer Sorptionskapazität nur  $\Delta T = 0,7\text{ °C}$ . Die Maxima sind in beiden Fällen nach etwa 2 Minuten erreicht; nach 10 Minuten ist die Partikeltemperatur wieder nahezu auf die Temperatur zu Versuchsbeginn abgeklungen. Es kann also gefolgert werden, dass die in dieser Arbeit getroffene Annahme einer konstanten mittleren Partikeltemperatur während des gesamten Sorptionsprozesses gerechtfertigt ist.

Es soll angemerkt werden, dass es in Betracht gezogen wurde, weitere weitporige Kieselgelpartikel ( $d_{par} \approx 2,0 - 2,8\text{ mm}$ ) mit  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  zu imprägnieren und für diskontinuierliche Trocknungsversuche im Festbett einzusetzen. Allerdings stellte sich in  $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen heraus, dass die strukturellen Eigenschaften einzelner Partikel erhebliche Unterschiede aufweisen. Das führt zu einer stark heterogenen Verteilung der ionischen Flüssigkeit in den einzelnen Partikeln, da vor allem Partikel mit kleinen Poren anteilig stark gefüllt werden. Mit der Herstellung einer testweisen Menge an beschichteten Partikeln ( $\theta = 0,70\text{ kg}_{\text{IL}}\text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) zeigte sich dieser Effekt bereits optisch (trübe und glasige, d.h. sehr stark und nahezu unbeschichtete Partikel) und wurde mit ergänzenden Messungen einzelner Partikel in der Elementaranalyse durch hohe Schwankungen des Stickstoff- und Schwefelgehalts bestätigt. Eine ungleiche Verteilung der IL in einem Festbett sowohl in axialer als auch radialer Richtung ist als Folge zu erwarten, da die moderaten Probenmengen im Labormaßstab keine ausreichende Mittelung erlauben. Zudem ist in den Partikeln mit hoher IL-Beladung  $\theta$  durch die geringen verbleibenden Porendurchmesser mit einem frühen Einsetzen von Kapillarkondensation zu rechnen, wodurch das Porensystem schon bei geringen Wasserdampfpartialdrücken vollständig gefüllt wird und das IL/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch sich ins Zwischenpartikelvolumen ausbreitet. Wie bereits erläutert, besitzt ein solcher Betriebszustand keine praktische Relevanz. Die großen weitporigen Kieselgelpartikel erweisen sich daher als unzureichendes (Modell-)Trägermaterial für die angestrebten Grundlagenuntersuchungen und wurden für einen weiteren Einsatz verworfen.

### 5.3.3 Kinetische Untersuchungen im Festbett

In diesem Kapitel wird das kinetische Verhalten der Proben anhand der Messungen im Festbettaufbau untersucht und mit dem Sorptionsmodell analysiert. Dabei wird zunächst das Verhalten bei steigendem Füllgrad der Poren mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] ergründet und dann ein Einfluss der Porengröße des Trägermaterials beleuchtet. Mit einem vielversprechenden SILP-Material ( $\theta = 0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  auf Kieselgel 150) wurde anschließend eine Variation der Betriebsparameter durchgeführt; diese Variationen ermöglichen tiefere Einblicke in das diffusive Transportverhalten bzw. das Sorptionsverhalten der SILP-Systeme. Im Vorfeld der Untersuchungen im Festbett wurden für alle gewählten Festbettlängen und Kolonnendurchmesser mit inerten Glaskugeln, die den gleichen Durchmesser wie die Partikel aufweisen (0,3 bis 0,4 mm), Totkurven aufgenommen. Dabei konnte die Form von Ein- und Ausgangssignal an den Feuchtesensoren im Rahmen der Messgenauigkeit nicht voneinander differenziert werden. Das zeigt, dass für die Untersuchungen in den nachfolgenden Kapiteln die axiale Dispersion vernachlässigt werden kann, d.h.  $D_{ax} \approx 0$  gesetzt werden kann.

#### 5.3.3.1 Einfluss der Beladung bzw. des Porenfüllgrades an IL

Ziel der nachfolgenden Untersuchung ist es, den Einfluss eines steigenden (initialen) Füllgrades an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] in den Poren eines Trägermaterials auf das Sorptionsverhalten des SILP-Materials zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden in der ersten Bauform der Festbetthanlage gemäß der Versuchsdurchführung und -auswertung, die in Kap. 4.6 beschrieben worden sind, Experimente durchgeführt. Der Kolonnendurchmesser von  $d_K = 4 \text{ mm}$  und die ausgewählte Festbettlänge von etwa  $L_B \approx 5 \text{ cm}$  ermöglichten das effiziente Screening der Sorptionskinetik aller Proben unter angemessenen Bedingungen hinsichtlich Probenmenge, Versuchsdauer und unter Berücksichtigung der empfohlenen geometrischen Gegebenheiten  $d_K/d_{Par} \geq 10$  und  $L_B/d_{Par} \geq 100$  (Kap. 4.1). Die über einen Aluminiumblock temperierte Kolonne wurde bei der ersten regulierbaren Temperatur von  $35^\circ\text{C}$  und Umgebungsdruck betrieben. Als weitere Betriebsparameter wurden ein Eingangswasserdampfpartialdruck von  $p_{\text{H}_2\text{O},\text{ein}} = 9 \pm 0,1 \text{ hPa}$  ( $TP \approx 5,5^\circ\text{C}$ ) bzw. eine absolute Feuchte von  $c_{m,\text{H}_2\text{O},\text{ein}} \approx 7 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Nm}^{-3}$  und eine Leerrohrgeschwindigkeit von  $u_L = 0,16 \text{ m s}^{-1}$  (STP) ausgesetzt. Die Parameter wurden so gewählt, dass sämtliche hergestellte Proben an SILP-Materialien vermessen werden konnten, ohne dass sich das gesättigte IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch ins Zwischenpartikelvolumen ausdehnt; gleichzeitig wurde ein hoher Druckverlust vermieden sowie das Risiko für die Kondensation an Kaltstellen minimiert. Zudem stellt der Eingangsgehalt an Wasserdampf im Stickstoffträgergas einen praxisbezogenen Wert für die (ad-)sorptive Gastrocknung dar.

Die experimentell gemessenen Durchbruchskurven (DBK) der Sorption von Wasserdampf an den mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und dem Kieselgel 150 hergestellten Proben der geträgerten ionischen Flüssigkeit sind in Abbildung 5.26 gegeben. Zusätzlich sind die mit den Gleichungen (5.11) bis (5.12) aus den Isothermen berechneten Verläufe der Füllgrade in der Massentransferzone vom anfänglichen IL-Porenfüllgrad  $\alpha_{\text{IL}}$  der Proben bis zum Porenfüllgrad an gesamter flüssiger Phase (IL + Wasser)  $\alpha_{\text{IL},\text{H}_2\text{O}}$  bei vollständiger Sättigung im Gleichgewicht, aufgetragen.

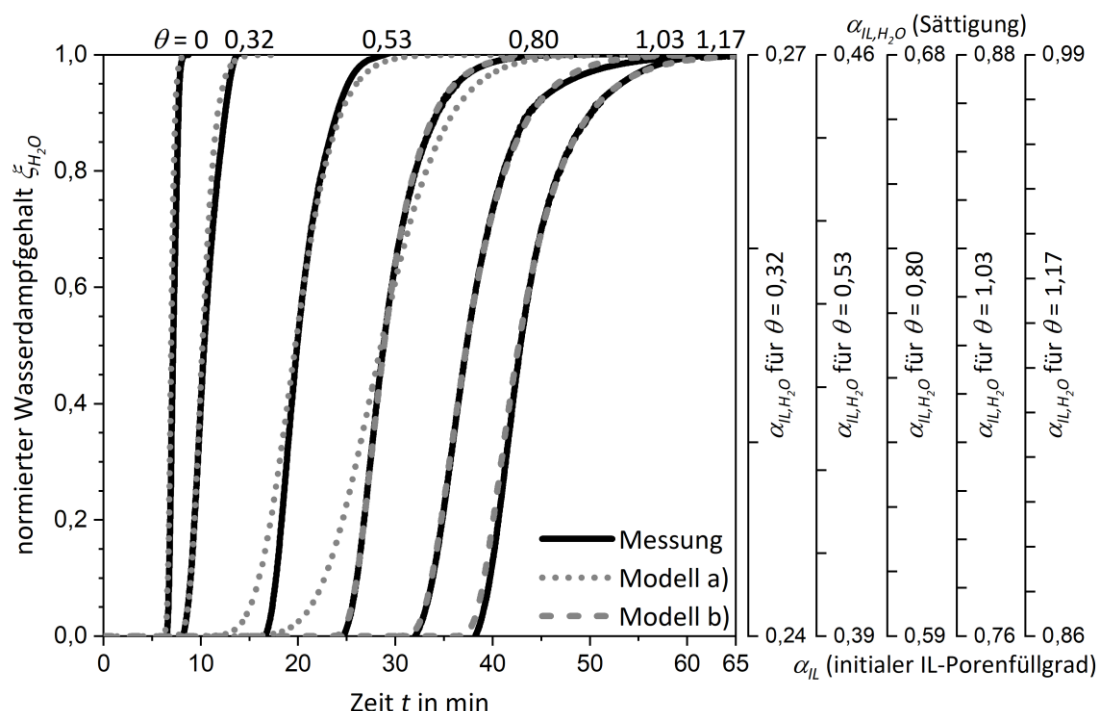


Abbildung 5.26: Durchbruchkurven für das reine KG 150 und dessen Beschichtungen mit den IL-Beladungen  $\theta$ . Auf den rechten Achsen sind die jeweiligen initialen Porenfüllgrade an IL  $\alpha_{IL}$  und die Porenfüllgrade an gesamter Flüssigphase  $\alpha_{IL,H_2O}$  (IL + H<sub>2</sub>O) bis zum Erreichen der Sättigungbeladung gezeigt. Der Berechnung von  $\alpha_{IL,H_2O}$  liegen die über die integrale Massenbilanz bestimmten Sättigungbeladungen an Wasserdampf des jeweiligen SILP-Probenmaterials zugrunde (Abbildung 5.28). Die Versuchsparameter der Messungen waren:  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $u_L = 0,16\text{ m s}^{-1}$  (STP),  $L_B \approx 5\text{ cm}$ ,  $d_K = 4\text{ mm}$  und  $p_{H_2O, \text{ein}} = 9 \pm 0,1\text{ hPa}$  ( $\approx 7\text{ g}_{H_2O}\text{ Nm}^{-3}$ ). Die durchgezogenen schwarzen Linien zeigen die in den Messungen erhaltenen Durchbruchkurven. Die grauen gepunkteten Linien zeigen die modellierten Kurvenverläufe (Kap. 5.3.1) mit der Berechnung des Stofftransports mit den Gl. (5.16) bis (5.20), Modell a). Die grauen gestrichelten Linien zeigen die modellierten Kurvenverläufe mit den erzielten kinetischen Daten durch Anpassung von Gl. (5.26), Modell b).

Den Messungen ist zu entnehmen, dass bis zum Einsetzen des Durchbruches der Wasserdampfgehalt im getrockneten Gasstrom unter der (temperaturabhängigen) Auflösung des Feuchtesensors liegt ( $\xi_{H_2O} = 0$ ). Das entspricht einem Taupunkt  $TP$  kleiner als  $-68^\circ\text{C}$ . Krannich konnte in einer klassischen Gaswäsche mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] im getrockneten Gasstrom lediglich einen minimalen Taupunkt  $TP$  von  $-17^\circ\text{C}$  erzielen [14]. Das bedeutet, dass durch die Imprägnierung der IL auf einem porösen Träger der Vorteil der Stofftrennung im Festbett ausgenutzt werden kann; dieser Vorteil besteht darin, dass das Sorptiv bis zum Durchbruch zu jeder Zeit mit unbeladenem Sorbens (bzw. IL) in Kontakt kommt. Dann wird während des gesamten Prozesses eine hohe Triebkraft aufrechterhalten [270]. Vor diesem Hintergrund erzielen die SILP-Materialien analog zu klassischen Adsorbentien sehr niedrige Taupunkte und qualifizieren sich als Alternative für Prozesse mit Bedarf an besonders geringen residualen Wasserdampfgehalten im aufbereiteten Gasstrom.

Nachdem die Massentransferzone (MTZ) das Ende des Festbettes erreicht hat, kommt es zum Durchbruch des Wasserdampfes und dessen Gehalt am Ausgang der Kolonne nähert sich entsprechend den dominierenden Stofftransportmechanismen dem Eingangsgehalt. Die Zeitpunkte der Durchbrüche sind direkt proportional zur Menge an imprägniertem  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$ , was bereits anhand der Sorptionsisothermen zu erwarten war. Die Zeitdauer, bis der Durchbruch auftritt ( $\xi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$ ), wird ausschließlich von der Sorptionsisotherme bzw. der Wasserdampfkapazität der Probe bestimmt. Die Form der Durchbruchskurve ist hingegen ein Zusammenspiel aus der Triebkraft/des Beladungsgradienten und der Stofftransportwiderstände (Kap. 5.3.1). Die Untersuchung der Kinetik entspricht daher einer Analyse des zeitlichen Durchbruchsverhaltens bzw. des Profils der gemessenen Durchbruchkurven; die Formen der DBK werden in Abbildung 5.27 für die SILP-Materialien aus Kieselgel 150 mit unterschiedlichen Beladungen  $\theta$  bzw. Porenfüllgraden  $\alpha_{\text{IL}}$  an IL verglichen. Als Bezugspunkt auf der Zeitachse wurden die Durchbruchzeiten bei  $\xi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$  verwendet. Das einliegende Diagramm zeigt die direkte Proportionalität der Durchbruchzeit mit der IL-Beladung  $\theta$  bzw. mit der mittleren Anzahl an IL-Lagen  $N_{\text{IL}}$  der SILP-Systeme.

Die Durchbruchskurve für das reine Kieselgel 150 ( $\theta = 0$ ) zeigt die für konkave Isothermen typische S-Form mit dem Wendepunkt als Symmetrieachse. Mit zunehmender Füllung der Poren an ionischer Flüssigkeit werden die Kurvenprofile flacher und die Zeitdauer bis zur Einstellung des vollständigen Sorptionsgleichgewichtes nimmt zu. Das folgt zum einen daraus, dass bei gleichem Wasserdampfingangsdruck ( $p_{\text{H}_2\text{O},\text{ein}} \approx 9 \text{ hPa}$ ) die in einem Volumenelement des Festbettes aufgenommene Masse an Wasserdampf direkt proportional zur imprägnierten IL-Menge ist; für hohe IL-Beladungen  $\theta$  wird in den Poren folglich eine größere Menge an Wasserdampf transportiert und aufgenommen. Zum anderen wird der Stofftransport wesentlich verlangsamt, d.h. die Stofftransporthemmung steigt mit höherer Beladung bzw. der höheren Vorfüllung der Poren an (trockener) IL. Die Höhe der Massentransferzone nimmt dann ebenfalls zu. Darüber hinaus werden mit steigendem Porenfüllgrad an IL die Profile der Durchbruchkurven zunehmend unsymmetrisch, d.h. der Wendepunkt wird zu dimensionslosen Wasserdampfgehalten von  $\xi_{\text{H}_2\text{O}} < 0,5$  verschoben und die Kurven weisen vorwiegend eine Rechtskrümmung auf. Das führt dazu, dass die Zeitdauer zwischen dem ersten Durchbruch des Sorptivs und dem Wendepunkt kürzer ist als die Dauer zwischen dem Wendepunkt und dem Gleichgewichts- bzw. Sättigungszustand (Abbildung 5.27). Das deutet in Übereinstimmung mit den kinetischen Messungen am Einzelkorn darauf hin, dass es während des Sorptionsprozess in den SILP-Materialien zu starken Veränderungen im Porensystem und damit der Stofftransportmechanismen kommt. Eine detaillierte Analyse anhand des Modells und eine Diskussion folgen im weiteren Verlauf dieses Kapitels.



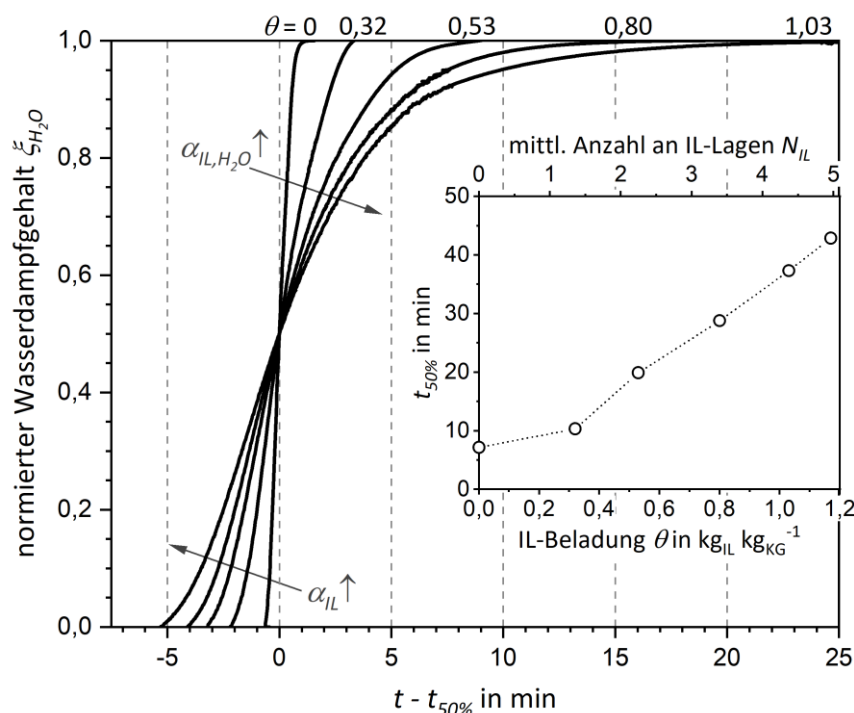


Abbildung 5.27: Vergleich der Formen der gemessenen Durchbruchkurven des reinen Kieselgel 150 ( $\theta = 0$ ) und seinen Beschichtungen mit IL-Beladungen  $\theta$  an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] von 0,32 bis 1,03 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>. (Hinweis: Die DBK des SILP-Materials mit  $\theta = 1,17$  stimmt überwiegend mit der des SILP-Materials mit  $\theta = 1,03$  überein und ist daher nicht eingezeichnet.) Als Bezugspunkt auf der Zeitachse wurden die Durchbruchzeiten  $t_{50\%}$  bei  $\xi_{H_2O} = 0,5$  verwendet. Im einliegenden Diagramm ist die Durchbruchzeit  $t_{50\%}$  in Abhängigkeit der IL-Beladung bzw. der mittleren Anzahl an IL-Lagen der SILP-Materialien aufgetragen. Die gestrichelten Linien dienen zur optischen Orientierung und zur Analyse der Kurvensymmetrie.

Die in den Festbettversuchen erzielten Sättigungsbeladungen an Wasserdampf der Proben sind in Abbildung 5.28 (links) den zugehörigen Sorptionsisothermen bei gleicher Temperatur gegenübergestellt. Ergänzend werden die aufgenommenen Wasserdampfbeladungen auf die imprägnierte IL-Masse normiert und mit der Wasserdampfsorptionsisotherme von reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] verglichen (Abbildung 5.28, rechts).

Es ist zu sehen, dass die in den Festbettversuchen aufgenommenen Beladungen an Wasser mit den Sorptionsisothermen der SILPs und der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] aus den volumetrischen Sorptionsanalysen gut übereinstimmen. Abweichungen werden mit ansteigender IL-Beladung  $\theta$  bzw. Porenfüllgrad  $\alpha_{IL}$  sichtbar. Mögliche Ursachen für die Abweichungen sind die unvermeidbaren (geringfügigen) Schwankungen der Versuchsparameter im kontinuierlich durchströmten Festbett und das limitierte Auflösungsvermögen der Messgeräte. Zur Einordnung der Abweichungen ist für das SILP-Material mit einer IL-Beladung  $\theta$  von 1,03 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> das Fehlerintervall für die (in der 4 mm-Kolonne beobachtete) Schwankung des Volumenstroms von  $\pm 5\%$  und einem Fehler des Feuchtesensors von  $\pm 1\%$  RF (Kap. 4.6) in Abbildung 5.28 (links) gezeigt. Auch die sehr verschiedenen Messverfahren, die volumetrische Sorptionsanalyse und die Messungen im Festbett

mit jeweils unterschiedlichen Randbedingungen lassen sich als Ursache für die Abweichungen vermuten. In der volumetrischen Sorptionsanalyse wird der Wasserdampf dem Probenmaterial über viele Stunden in geringen Dosen und unter nahezu perfekt isothermen Bedingungen zugeführt, während im Festbett das Porensystem innerhalb von Minuten mit einem IL/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch „geflutet“ wird. Ein unterschiedliches Verhalten der (komplexen) SILP-Systeme bzw. der flüssigen Phase in den Poren ist für die zwei verschiedenen Messverfahren dabei nicht auszuschließen. Laut der volumetrisch gemessenen Sorptionsisotherme sättigt sich  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  bei einem anliegenden Wasserdampfpartialdruck von 9 hPa mit etwa  $0,11 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{IL}}^{-1}$  und weist dabei einen molaren Wasseranteil von  $x_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,6$  auf. Wie Abbildung 5.28 (rechts) zu entnehmen ist, liegt dieser Wert für die Messungen der SILP-Materialien im Festbett, also für die imprägnierte IL-Menge, geringfügig höher bei ca.  $0,12$  bis  $0,13 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{IL}}^{-1}$ .

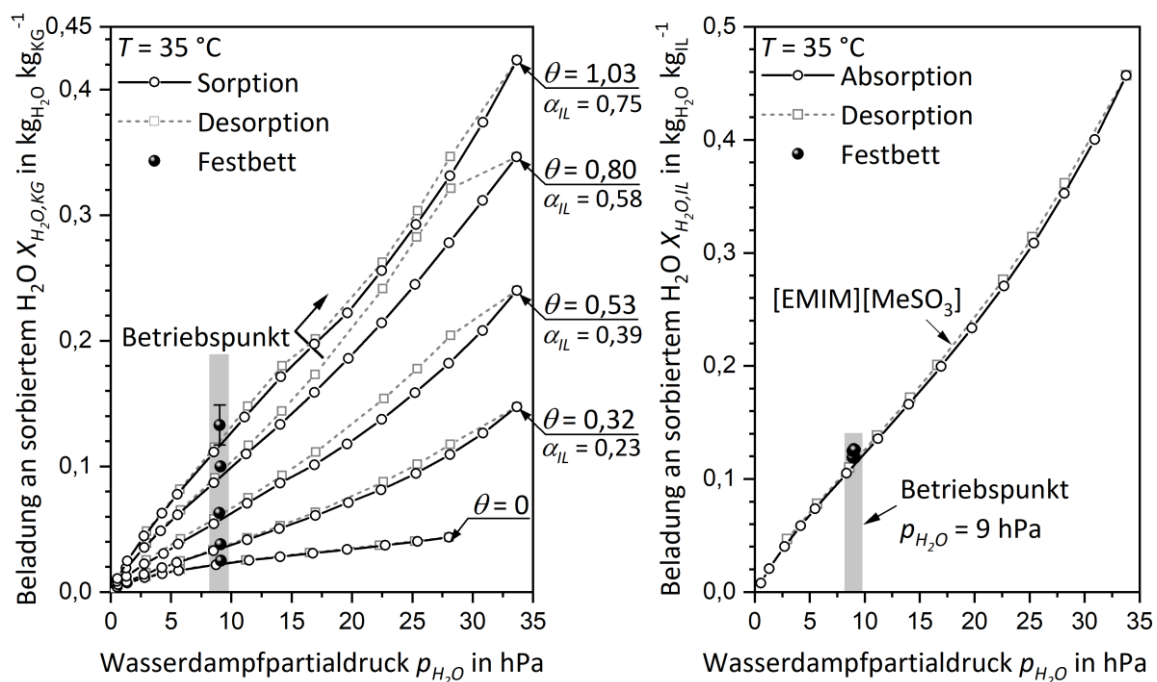


Abbildung 5.28: links: Durch die integrale Massenbilanz bestimmte Sättigungsbeladung an aufgenommenem Wasserdampf bei den Sorptionsversuchen im Festbett und die volumetrisch bestimmten Wasserdampfsorptionsisothermen der Proben bei  $35^\circ\text{C}$ . (Hinweis: Die Isotherme des SILP-Materials mit  $\theta = 1,17 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.) rechts: Auf die imprägnierten IL-Massen bezogene Beladungen an sorbiertem Wasser ( $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{IL}}^{-1}$ ) der SILP-Proben und die Sorptionsisotherme des reinen  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  bei  $35^\circ\text{C}$ .

Für eine dynamische Festbettmodellierung stellt sich zunächst die Frage nach der mathematischen Beschreibung der Isotherme, da diese die Triebkraft der Sorption vorgibt und folglich einen hohen Einfluss auf die Sorptionskinetik besitzt. Die GAB-Isotherme bildet die Sorptionskapazität von SILP-Systemen für höhere Wasserdampfpartialdrücke mit sehr guter Genauigkeit ab, jedoch unterschätzt die GAB-Isotherme die Sorptionskapazität im Bereich niedriger Wasserdampfpartialdrücke signifikant, wie bereits in Kap. 5.2.3 gezeigt worden ist. Die GAB-Isotherme gibt dann eine zu niedrige Triebkraft vor und würde daher im LDF-Modell zu einer zu langsamen Kinetik bzw.

einem zu flachen Anstieg im Anfangsbereich der Durchbruchskurve führen. Der Anfangsbereich ist dabei von besonderer Bedeutung, da für prozessspezifische Sorptivgehalte hinter der Kolonne (z.B.  $\xi_{H_2O} = 0,05$ ) im industriellen Betrieb auf die Regeneration des Bettmaterials umgeschaltet wird. Die Freundlich-Gleichung bildet die Isothermen für den vorliegenden Partialdruck bis 9 hPa besser ab und beschreibt den Verlauf der Triebkraft mit hoher Genauigkeit (Kap. 5.2.3). Die Freundlich-Parameter für die Sorptionsisothermen bei 35 °C des reinen Kieselgel 150 und seinen Beschichtungen mit IL sind im Anhang A.4 (Tabelle A4.1) aufgeführt. Da die Untersuchung der Kinetik einer Analyse der Form der Durchbruchskurven entspricht, ist für den Abgleich zwischen Messung und Modell eine zeitliche Übereinstimmung unabdingbar. Die im Festbett aufgenommenen (Gleichgewichts-)Beladungen stimmen (im Rahmen der erzielbaren Messgenauigkeit) nicht vollständig mit den Werten, die aus den volumetrischen Sorptionsisothermen erhalten werden, überein (Abbildung 5.28). Durch die hohe Sensitivität des Modells führen bereits kleine Abweichungen zu einem zeitlichen Versatz der modellierten Kurven im Vergleich zu den experimentell bestimmten Durchbruchskurven. Dieser Effekt folgt aus der Abweichung der Sorptionsbeladung aus den beiden Messverfahren und stellt mithin keinen kinetischen Effekt dar; für eine sinnvolle Analyse der Kinetik wird deshalb der Beladungswert der Freundlich-Isotherme  $X_{H_2O,KG,f}$  auf die in den Festbettversuchen tatsächlich aufgenommene Beladungskapazität  $X_{H_2O,KG,B}$  normiert:

$$X_{H_2O,KG,f,N}(p_{H_2O}) = X_{H_2O,KG,f}(p_{H_2O}) \cdot \frac{X_{H_2O,KG,B}(9 \text{ hPa})}{X_{H_2O,KG,f}(9 \text{ hPa})} \quad (5.25)$$

Diese Korrektur hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Form der modellierten Durchbruchskurve, da die Triebkraft (Gl. (5.14)) bzw. die Differenz zwischen der Gleichgewichtsbeladung beim anliegenden Wasserdampfpartialdruck und der mittleren Beladung im Partikel nahezu unverändert bleibt. Die eingewogenen Probenmassen aus den Versuchen für die isotherme Durchbruchskurvenmodellierung sind in Tabelle 5.7 (S. 112) zusammengestellt. Für das reine (unbeschichtete) Kieselgel 150 werden die Stoffdaten gemäß Tabelle 5.1 und die Gleichungen (5.16) bis (5.20) für die Beschreibung des Stofftransports verwendet. Der Verlauf des  $k_{LDF}$ -Koeffizienten während des Adsorptionsprozesses ist dabei über Gl. (5.17) durch die unmittelbar erfolgende Wechselwirkung der H<sub>2</sub>O-Moleküle mit der Kieselgeloberfläche und somit durch den Verlauf der Isothermen vorgegeben. Die Ergebnisse der Modellierung sind in Abbildung 5.26 (S. 105) im direkten Vergleich zu den gemessenen Durchbruchskurven gegeben (Modell a)). Es ist zu erkennen, dass der steile Anstieg bzw. die schnelle Kinetik des unbeschichteten Kieselgels mit guter Genauigkeit abgebildet werden kann. Die geträgerte IL mit einer Beladung von 0,32 (kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) repräsentiert den Fall (von etwa) einer Monolage an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] auf der Kieselgeloberfläche ( $N_{IL} = 1,4$ ) und einem für katalytische Anwendungen von SILPs typischen Wert des Porenfüllgrads von  $\alpha_{IL} = 0,23$  [206]. Auch hier sollen die Gleichungen (5.16) bis (5.20) zur Beschreibung der Kinetik herangezogen werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Kieselgeloberfläche durch die IL vollständig bedeckt wird und Gl. (5.17) dann den sorptiven Einfluss der IL-Schicht auf den effektiven Diffusionskoeffizienten bzw. den  $k_{LDF}$ -Koeffizienten beschreibt. Analog zum Vorgehen für das mit IL beschichtete Einzelkorn gilt für Gl. (5.17) der Zusammenhang  $\partial X_{H_2O,SILP} = 1/(1 + \theta) \partial X_{H_2O,KG}$  (Kap. 5.3.2), da

die Isothermen der SILP-Materialien in dieser Arbeit auf die Trockenmasse der Trägermaterialien normiert wurden. Durch die geringe Dicke der Monolage an IL ( $s_{IL} = 0,65 \text{ nm}$ ) ist dabei näherungsweise von einem instantanen Gleichgewicht zwischen den IL-Molekülen und den Wasserdampfmolekülen auszugehen. Ein paralleler Transport von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in der geträgerten IL-Schicht in Analogie zur Oberflächendiffusion in Adsorbentien ist auszuschließen, da der Diffusionskoeffizient von Wasser in  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  ( $D_{\text{H}_2\text{O},IL} \approx 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $35^\circ\text{C}$  [14]) um mehrere Größenordnungen unterhalb des Wertes von Wasserdampf im Stickstoffträgergas ( $D_{\text{H}_2\text{O},\text{N}_2} \approx 2,56 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $35^\circ\text{C}$  [261]) liegt. Zudem wechselwirkt die erste IL-Schicht stark mit der Feststoffoberfläche, was die Stofftransporteigenschaften weiter vermindert (Kap. 2.2.3). Die Partikelporosität wird gemäß dem Messwert aus den Helium-Messungen (Abbildung 5.8) zu  $\varepsilon_{P,0,32} = 0,55$  gesetzt; der mittlere Porendurchmesser der beschichteten Partikel berechnet sich durch die Subtraktion der IL-Schicht an den Porenwänden ( $d_{\text{Pore},\theta} = d_{\text{Pore},0} - 2 \cdot N_{IL} \cdot s_{IL}$ ) zu  $13,4 \text{ nm}$ . Dass die zugrundeliegende Annahme einer Gleichverteilung der IL auf der Kieselgeloberfläche im Bereich der Monolage berechtigt ist, konnte in Kap. 5.1.3 gezeigt werden. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Modellierung und der experimentell gemessenen Durchbruchskurve der Probe mit einer IL-Beladung von  $0,32 \text{ kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  (Abbildung 5.26, Modell a)), wodurch sich die getroffenen Annahmen als zutreffend herausstellen. Es zeigt sich also, dass für den Bereich einer IL-Monolage der diffusive Stofftransport im Partikel durch den Schwund des für die Gasphase zugänglichen Porenvolumens und der instantanen sorptiven Wechselwirkung der IL (über die Steigung der Sorptionsisotherme) gemäß Gl. (5.17) beschrieben werden kann. Für die nächsten beiden Füllgrade der Poren, d.h. den IL-Beladungen von  $0,53 \text{ kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  ( $N_{IL} = 2,2$ ) und  $0,80$  ( $N_{IL} = 3,4$ ), wurde zunächst in gleicher Weise vorgegangen. Die Partikelporosität wurde gemäß der Helium-Messungen auf Werte von  $\varepsilon_{P,0,53} = 0,43$  und  $\varepsilon_{P,0,80} = 0,30$  gesetzt (Kap. 5.1.3); die mittleren Porenradien wurden um die IL-Schicht auf  $12 \text{ nm}$  ( $\theta = 0,53$ ) und  $11 \text{ nm}$  ( $\theta = 0,80$ ) verringert. Der Stofftransport wurde dann analog zu dem SILP-Material mit  $\theta = 0,32$  mit den Gleichungen (5.16) bis (5.20) simuliert; das Ergebnis ist in Abbildung 5.26 (Modell a)) (S. 105) dargestellt. Es ist zu sehen, dass vor allem im (praktisch) relevanten Bereich niedriger Dampfgehalte keine zufriedenstellende Abbildung der Durchbruchskurven mehr erhalten wird. Die Abweichung nimmt mit steigender IL-Beladung bzw. mittlerer Anzahl an IL-Lagen zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der dynamische Einfluss der Sorptionsisotherme durch ein unmittelbares Gleichgewicht, wie es für die Adsorption oft angegeben wird, für Systeme mit Flüssigphasenanteilen in den Poren erheblich abgeschwächt wird [148]. Das Resultat ist, dass Gl. (5.17) für höhere IL-Beladungen bzw. für Multilagen an IL nicht mehr den realen sorptiven Einfluss beschreibt. Die imprägnierte IL wechselwirkt zwar mit dem Wasserdampf durch Absorption von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen, jedoch erfolgt dies nicht unmittelbar, da die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle diffusive Wege in der IL zurücklegen müssen, um sämtliche Sorptionsplätze an den IL-Molekülen zu erreichen. Anders ausgedrückt: Stünde die (gesamte) IL-Menge instantan im Gleichgewicht mit dem Wasserdampf, würde durch die starke sorptive Interaktion des  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  mit den Wasserdampfmolekülen sich der effektive Diffusionskoeffizient in den Poren signifikant verringern; dies ist in den Messungen aller-

dings nicht beobachtbar und der Stofftransport wird für Multilagen an IL unterschätzt (Abbildung 5.26, Modell a)). Der reduktive Effekt des Sorptionsvorgangs auf den Stofftransport ist in Gegenwart einer Flüssigphase (meist) nicht mehr maßgeblich und der diffusive Stofftransport in den Poren gewinnt an Bedeutung [148]. Auch soll erwähnt werden, dass Gl. (5.17) vor allem für Makroporendiffusion gilt; die kleinen verbleibenden Durchmesser nach der IL-Beschichtung können daher mit ursächlich für den Mangel an Übereinstimmung zwischen den Messungen und den Modellierungen sein.

In der Literatur gab es bereits vielfach Bestrebungen neue Korrelationen bzw. Modifikationen des  $k_{LDF}$ -Koeffizienten für spezifische Systeme und Gegebenheiten zu entwickeln [262,271]. In zahlreichen weiteren Studien wurde durch Anpassung eines konstanten  $k_{LDF}$ -Koeffizienten die Abbildung der Durchbruchkurven erreicht; diese stellen dann allerdings nur noch eine reine Funktion des Beladungsgradienten dar [253]. Ein solches Vorgehen ist angemessen, wenn die Stofftransportwiderstände im Laufe des Sorptionsvorgangs keinerlei Änderungen erfahren, wie es für die Bildung adsorbierter Monolagenbelegungen auf Adsorbentien zutreffend ist. Für SILP-Materialien trifft dieses Verhalten jedoch nicht zu, da sich die Stofftransporthemmung im Laufe der Wasserdampfsorption signifikant erhöht und ein konstanter  $k_{LDF}$ -Koeffizient die konvexen Formen der Durchbruchkurven demnach nicht wiedergeben kann.

Für Systeme in denen Bereiche mit verschiedenen intrinsischen Transportmechanismen (Gas-/Flüssigphase) innerhalb des gleichen porösen Feststoffes koexistieren, stellt die Vorausbestimmung des diffusiven Massentransports eine komplexe Aufgabe mit etlichen Einflussparametern dar [272]. Zwei Parameter eignen sich, um den (makroskopischen) Zustand eines SILP-Materials im Laufe eines Sorptionsprozesses zu beschreiben:

- **Der (noch) verfügbare Porenraum für den diffusiven Transport in der Gasphase.**  
Dieser wird bereits durch die Einbringung der IL verringert. Während der Wasserdampfsorption kommt es durch die volumetrische Ausdehnung des  $H_2O/IL$ -Gemisches zu einer weiteren Verkleinerung. Als charakteristische Größe dienen  $\alpha_{IL}$  bzw.  $\alpha_{IL,H_2O}$ , die den Füllgrad des Porensystems mit IL bzw. mit flüssiger Phase erfassen.
- **Die Zusammensetzung der flüssigen Phase in den Poren.**  
Diese wird durch die Sorptionsisotherme des (reinen)  $[EMIM][MeSO_3]$  und dem anliegenden Wasserdampfpartialdruck vorgegeben, solange keine Kapillarkondensation auftritt. Während der Sorption ändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase im Porensystem erheblich (Abbildung 5.16); ebenso deren Dichte (Abbildung 5.1).

Die genannten Größen unterliegen im Zuge der Wasserdampfsorption in den SILP-Materialien starken Veränderungen und wirken demzufolge auf den Stofftransport ein. Studien des diffusiven Stoffaustausches in kapillarporösen Medien mit partieller Füllung der Poren an zwei verschiedenen Phasen stellen die Bedeutung der Volumenanteile der beiden Phasen für den Stofftransport in den Poren heraus [252,273–275]. Infolgedessen wird zur Beschreibung der Änderung des Stofftransportkoeffizienten in den SILPs während des Sorptionsvorgangs eine Korrelation in Ab-

hängigkeit des mit Gl. (5.12) berechneten Porenfüllgrads an flüssiger Phase  $\alpha_{IL,H_2O}$  (aus IL und  $H_2O$ ) gewählt.

Der Verlauf bzw. die lineare Abnahme des  $k_{LDF}$ -Koeffizienten erfolgt somit in Abhängigkeit der Porenfüllung gemäß folgender semi-empirischer Formulierung:

$$k_{LDF} = k_{LDF,\theta} - \beta_{LDF} \cdot (\alpha_{IL,H_2O} - \alpha_{IL}) \quad (5.26)$$

Hierbei ist  $k_{LDF,\theta}$  der Stofftransportkoeffizient in den trockenen SILP-Systemen zu Versuchsbeginn, d.h. bei anfänglich nur mit (trockener) IL gefüllten Poren gemäß  $\alpha_{IL}$ . Der Parameter  $\beta_{LDF}$  erfasst die dynamische Änderung des  $k_{LDF}$ -Koeffizienten während der Sorption durch die aufgezählten Effekte. Sowohl  $k_{LDF,\theta}$  als auch  $\beta_{LDF}$  wurden durch Anpassung des numerischen Modells an die experimentellen Durchbruchkurven erhalten; der Verlauf des Porenfüllgrads  $\alpha_{IL,H_2O}$  wurde über die Sorptionsisotherme mit den Gleichungen (5.11) bis (5.12) bestimmt. Dabei ist in  $\alpha_{IL,H_2O}$  über den molaren Wasseranteil in flüssiger Phase  $x_{H_2O}$  die Änderung der Flüssigphasenzusammensetzung während der Wasserdampfsorption indirekt berücksichtigt. Eine Auflistung der erzielten Parameter für die SILP-Materialien auf Kieselgel 150 findet sich in Tabelle 5.7. Die Abbildung 5.26 (S. 105) zeigt, dass durch Gl. (5.26) die Formen der experimentellen Durchbruchkurven mit exzellenter Genauigkeit dargestellt werden können. Die Annahme eines linearen Abfalls des  $k_{LDF}$ -Koeffizienten mit dem Porenfüllgrad scheint die real vorliegenden Verhältnisse in den SILP-Partikeln sehr gut zu erfassen.

Tabelle 5.7: Charakteristische Daten zur Beschreibung des Stofftransports in den SILP-Materialien mit Kieselgel 150 als Träger bei  $T = 35^\circ\text{C}$ : IL-Beladung  $\theta$ , eingewogene (gesamte) Probenmasse  $m_{probe}$  im Festbett, initialer Stofftransportkoeffizient  $k_{LDF,\theta}$ , dyn. Änderungsfaktor  $\beta_{LDF}$ , initialer Porenfüllgrad an IL  $\alpha_{IL}$  und Porenfüllgrad an flüssiger Phase  $\alpha_{IL,H_2O}$  ( $H_2O + IL$ ) im Sättigungszustand bei  $p_{H_2O,ein} = 9 \pm 0,1 \text{ hPa}$  ( $\approx 7 \text{ g}_{H_2O} \text{ Nm}^{-3}$ ). Die strukturellen Daten des reinen (unbeschichteten) Trägermaterials sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

IL-Beladung $\theta$ [ $\text{kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$ ]	Probenmasse $m_{probe}$ [g]	$k_{LDF,\theta}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\beta_{LDF}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\alpha_{IL}$ [%]	$\alpha_{IL,H_2O}(9 \text{ hPa})$ [%]
0 (KG 150)	0,234	-	-	-	-
0,32	0,295	-	-	24	27
0,53	0,365	0,09	0,70	39	46
0,80	0,424	0,05	0,24	59	68
1,03	0,470	0,04	0,15	76	88
1,17	0,524	0,03	0,11	86	99

Zusammengefasst vermitteln die Ergebnisse folgendes Bild der Stofftransportvorgänge in geträgerten ionischen Flüssigkeiten: Wie im Fortgang der Arbeit noch gezeigt werden wird, spielt bei der eingestellten Leerrohrgeschwindigkeit von  $u_L \approx 0,160 \text{ m s}^{-1}$  (STP), bzw.  $u_L \approx 0,185 \text{ m s}^{-1}$  bei

Messbedingungen, der Transport in einem äußeren Grenzfilm keine Rolle. Somit ist nur der diffusive Stofftransport in den Poren des Kieselgel 150 zu berücksichtigen. Zu Beginn der Wasserdampfsorption in einem Volumenelement des Festbetts dominiert der diffusive Stofftransport im (noch) verfügbaren Volumenanteil für die Gasphasendiffusion (freie Diffusion und Knudsen-Diffusion), allerdings vermindert um die sorptive Wechselwirkung mit der noch unbeladenen IL; Studien ähnlicher Gegebenheiten liegen bereits vor [252,273]. Durch die anfänglich geringen Beladungen und der hohen Affinität von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] für die Moleküle des Wasserdampfs wird der Stoffübergang aus der Gasphase in die IL zu Beginn schnell ablaufen und der diffusive Weitertransport innerhalb der IL ist zu noch zu vernachlässigen. Eine Aussage über das exakte Ausmaß der Wechselwirkung zwischen IL und Sorptiv kann nur qualitativ getroffen werden, da diese zum einen von der Menge an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und ihrer räumlichen Verteilung im Partikel (Phasengrenzfläche), aber auch von den Größen die die Affinität der IL zu Wasserdampf beeinflussen, wie zum Beispiel der Temperatur und dem anliegenden Wasserdampfgehalt, abhängen. Der Wert des anfänglichen  $k_{LDF,\theta}$ -Koeffizienten zu Sorptionsbeginn für die noch trockenen Partikel ( $x_{H_2O} = 0$ ) mit IL-Beladungen  $\theta$  zeigt einen eher hyperbolischen Abfall. Wenn mit steigender IL-Beladung nur das wegfallende Gasphasenvolumen eine Rolle spielen würde, wäre gemäß Gl. (5.10) eine lineare Abnahme des  $k_{LDF,\theta}$ -Koeffizienten zu erwarten, hervorgerufen durch die lineare Abnahme der Partikelporosität (im trockenen Zustand) (Kap. 5.1.3). Das zeigt, dass sich auch der sorptive Einfluss der IL mit steigender IL-Beladung  $\theta$  verändert.

Die Einmaligkeit der SILP-Systeme zeigt sich dadurch, dass die IL sowohl die aufnehmende Phase als auch eine transportierende Phase darstellt. Mit zunehmenden Wasserdampfgehalt wird mehr Wasser in der IL gebunden. Das binäre IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch dehnt sich in den Poren bis auf den Füllgrad  $\alpha_{IL,H_2O}$  aus und auch die Flüssigphasenzusammensetzung ändert sich erheblich. Bei den hier vorliegenden Versuchsbedingungen von  $p_{H_2O, \text{ein}} = 9$  hPa erfolgt eine Änderung des molaren Wasseranteils auf einen Wert von etwa  $x_{H_2O} \approx 0,6$ . Folgende Wirkung auf den Stoffübergang lässt sich vermuten: Bezüglich des dominierenden Transportschrittes findet ein Wechsel von der Gasphasendiffusion hin zur Diffusion im zunehmend gesättigten (flüssigen) IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch statt. Mit zunehmender Dauer der Sorption und durch die volumetrische Ausdehnung der flüssigen Phase in den Poren steigt der Anteil und die Länge der nötigen Diffusionswege für die Wassermoleküle in der Flüssigphase für eine vollständige Sättigung. Der sorptive Einfluss der geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] fällt mit ansteigender Wasserbeladung, da die Affinität für die Wasseraufnahme mit steigender Beladung abnimmt. Das hat zur Folge, dass gegen Ende des Sorptionsprozesses die  $k_{LDF}$ -Werte für die verschiedenen Proben nur moderate Unterschiede zeigen, da die Proben die gleiche Zusammensetzung der Flüssigphase in den Poren aufweisen ( $x_{H_2O} \approx 0,6$ ). Eine überschlägige Abschätzung zeigt: Ohne äußeren Stofftransport kann mit Gl. (5.16) aus dem durch Anpassung mit Gl. (5.26) gewonnenen  $k_{LDF}$ -Koeffizienten der globale effektive Diffusionskoeffizient in den Poren bestimmt werden. Nimmt man ein vollständig mit (trockener) IL gefülltes Porensystem für Kieselgel 150 an ( $\alpha_{IL} = 1$ ), dann kann mit dem Diffusionskoeffizienten von Wasser in [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei 35 °C  $D_{H_2O, IL} \approx 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [14] und den Werten der Partikelporosität

$\varepsilon_{p,0} = 0,71$  sowie der Tortuosität  $\tau = 3$  mit Gl. (5.18) der effektive Diffusionskoeffizient für den Stofftransport der Wassermoleküle in den vollständig mit IL gefüllten Poren des Kieselgel 150 zu  $D_{eff} \approx 0,59 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und mit Gl. (5.16) der  $k_{LDF}$ -Koeffizient zu ca.  $0,029 \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt werden. Diese Werte stimmen relativ gut mit den Werten der Proben für  $x_{H_2O} \approx 0,6$  (bzw. bei Sättigung) und insgesamt mit den Werten der SILPs mit hohen anfänglichen IL-Porenfüllgraden überein. Eine Unschärfe kann auf die Partikelgrößenverteilung und die Tortuosität zurückgeführt werden. Zudem kann es bei der Flüssigphasendiffusion in porösen Materialien zum Effekt der restriktiven Diffusion kommen [276,277], wobei der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  in den Poren des Trägers durch sterische Hinderung und hydrodynamischen Widerstand gegenüber dem molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_{H_2O,IL}$  vermindert wird.

### 5.3.3.2 Einfluss des mittleren Porendurchmessers

In den Untersuchungen der Sorptionsisothermen der auf Kieselgel geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], die in Kap. 5.2.3 vorgestellt worden sind, zeigte sich, dass erwartungsgemäß die Porengröße des Trägermaterials keinen Einfluss auf das sich einstellende Sorptionsgleichgewicht zwischen der geträgerten IL und dem Wasserdampf ausübt. Die Sorptionskapazität eines SILP-Materials im Gleichgewicht stellt somit nur eine Funktion der IL-Beladung, der Temperatur und dem anliegenden Wasserdampfgehalt dar.

Um Hinweise auf einen möglichen Einfluss der Porengröße bzw. der Porenstruktur auf den intrapartikulären Stofftransport des Wasserdampfes zu erhalten, wurden die reinen und die mit IL beschichteten Kieselgele 60 und 90 ebenfalls im Festbett-Aufbau vermessen. Die strukturellen Eigenschaften der Trägermaterialien wurden bereits in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Versuchsparameter waren dabei identisch zu denen in den Untersuchungen mit dem Trägermaterial Kieselgel 150 in Kap. 5.3.3.1. Die experimentell bestimmten Durchbruchkurven der reinen Kieselgele 60 und 90 sowie deren Beschichtungen mit unterschiedlichen IL-Beladungen  $\theta$  sind in Abbildung 5.29 dargestellt. Zusätzlich werden in Abbildung 5.30 die Formen der gemessenen Durchbruchprofile der reinen Kieselgele sowie der SILP-Systeme mit gleicher IL-Beladung  $\theta$  auf den verschiedenen Trägermaterialien miteinander verglichen.

Die Durchbruchzeiten der SILPs sind wieder proportional zu der Menge an ionischer Flüssigkeit, die in das Porensystem eingebracht wurde. Der frühe Durchbruch des SILP-Materials mit dem Kieselgel 90 und einer IL-Beladung  $\theta$  von  $0,11 \text{ kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  ( $N_{IL} = 0,4$ ) ist darauf zurückzuführen, dass vor allem die hochenergetischen Oberflächensilanolgruppen mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]-Molekülen belegt werden, ohne dass die geringe imprägnierte IL-Menge ein gleichwertiges Sorptionsvermögen aufbringen kann. Demzufolge kommt es zu einer teilweisen „Deaktivierung“ der Kieselgeloberfläche und damit zu einer geringeren Wasserdampfsorptionskapazität als für das unbeschichtete Kieselgel 90 (Abbildung 5.29, unten); dieses Verhalten zeigte sich bereits in der Analyse der Sorptionsisothermen (Kap. 5.2.3).



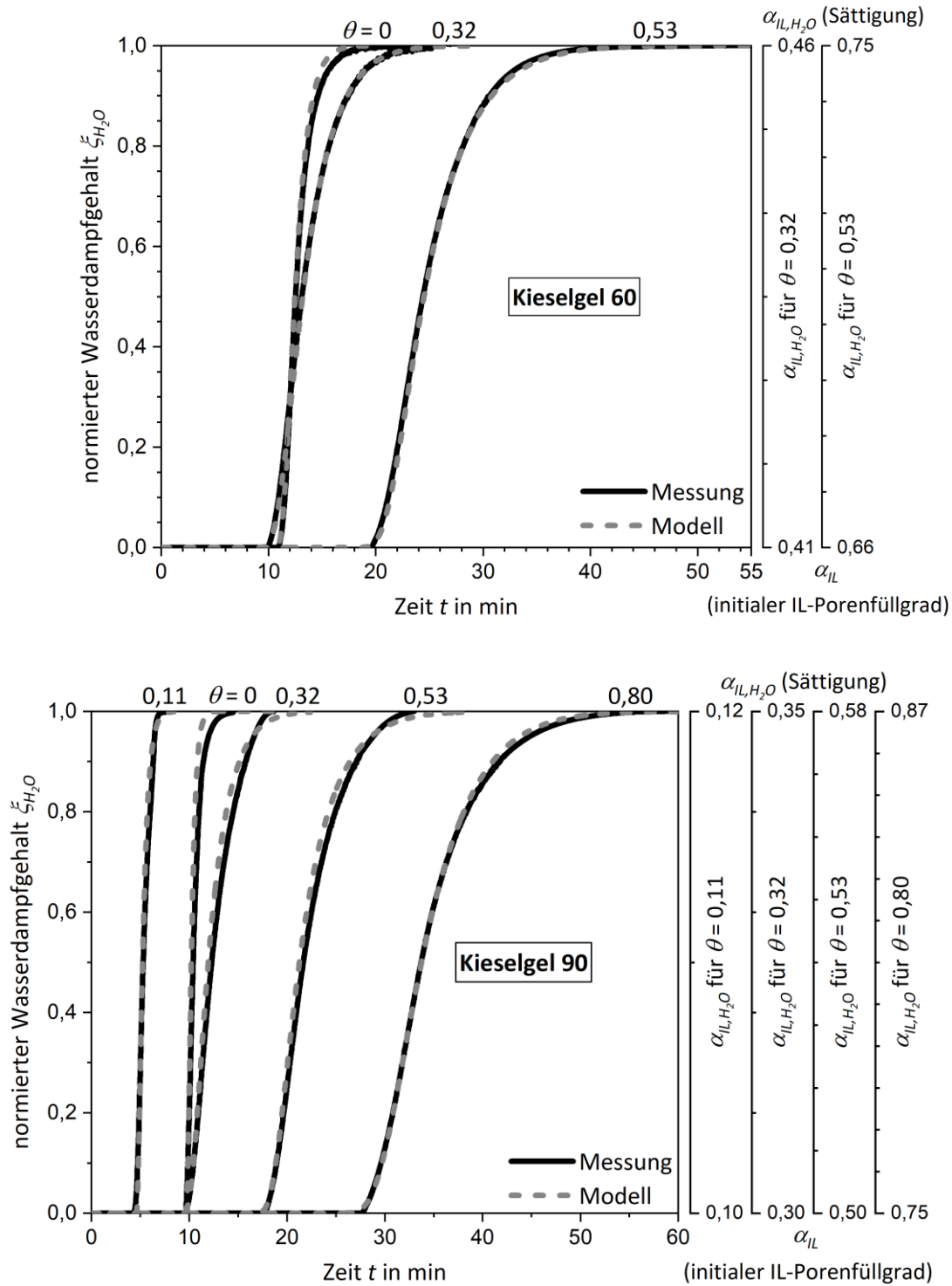


Abbildung 5.29: Gemessene und simulierte Durchbruchkurven für das reine Kieselgel 60 (oben;  $\theta = 0$ ) und Kieselgel 90 (unten;  $\theta = 0$ ) sowie deren Beschichtungen mit den IL-Beladungen  $\theta$ . Auf den rechten Achsen sind die jeweiligen initialen Porenfüllgrade an IL  $\alpha_{IL}$  und Porenfüllgrade an gesamter Flüssigphase  $\alpha_{IL,H_2O}$  (IL + Wasser) bis zum Erreichen der Sättigungszustände gezeigt. Die Betriebsparameter waren:  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $u_L = 16\text{ cm s}^{-1}$  (STP),  $L_B \approx 5\text{ cm}$ ,  $d_K = 4\text{ mm}$  und  $p_{H_2O,ein} = 9 \pm 0,1\text{ hPa}$  ( $\approx 7\text{ g}_{H_2O}\text{ Nm}^{-3}$ ).

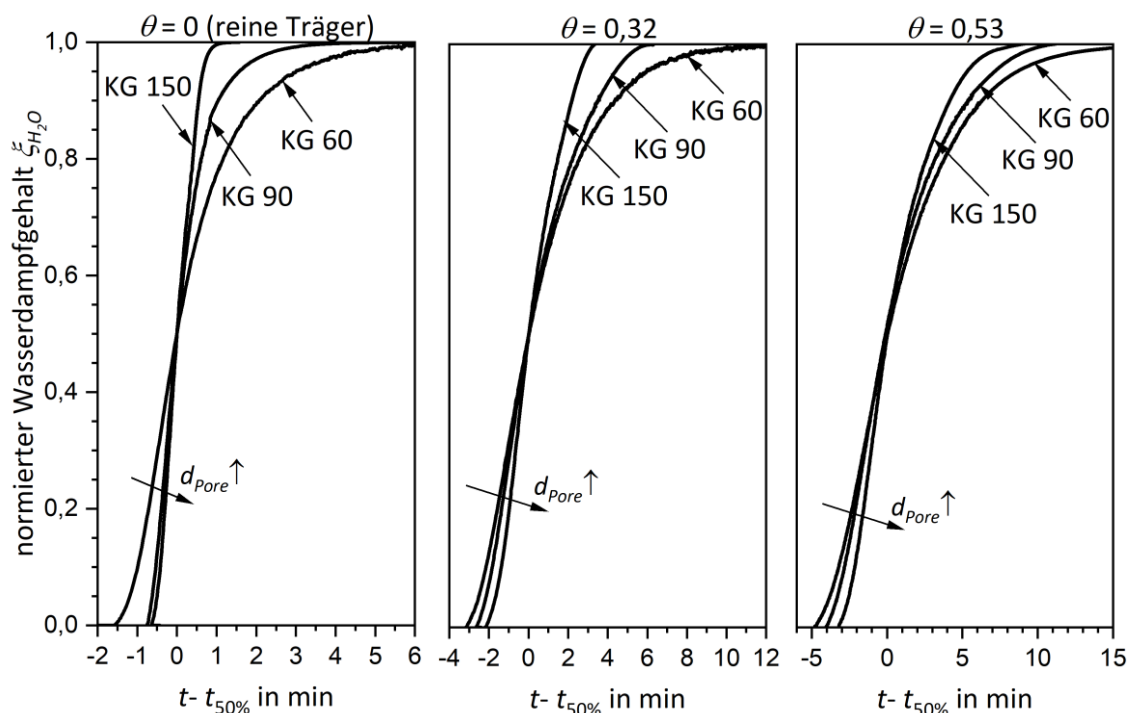


Abbildung 5.30: Vergleich der Formen der Durchbruchskurven der in dieser Arbeit verwendeten unbeschichteten Kieselgele ( $\theta = 0$ ) und der SILP-Materialien mit IL-Beladungen  $\theta$  an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] von 0,32 und 0,53 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> auf den verschiedenen Trägermaterialien bei 35 °C. Als Bezugspunkt auf der Zeitachse wurden die Durchbruchzeiten  $t_{50\%}$  bei  $\xi_{H_2O} = 0,5$  verwendet.

Für IL-Beladungen  $\theta$  größer als 0,32 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> verbessern sich die maximalen Beladungskapazitäten der SILPs im Vergleich zu den reinen Trägermaterialien. Die durch die integrale Massenbilanz der jeweiligen Versuche ermittelten Sättigungbeladungen sind im Anhang A.4 (Abbildung A4.5; Abbildung A4.6) gezeigt. Wird die bei Sättigung aufgenommene Beladung an H<sub>2</sub>O auf die geträgerte IL-Masse normiert, zeigen sämtliche Proben, entsprechend der Isothermen, eine nahezu gleiche Beladung in kg H<sub>2</sub>O pro kg an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] (Anhang A.4, Abbildung A4.7). Die (geringen) Unterschiede der Durchbruchzeiten der geträgerten IL mit gleicher Beladung  $\theta$  auf den verschiedenen Trägern ist auf das unterschiedliche spezifische Volumen bzw. der unterschiedlichen Partikelporosität der Kieselgelträger zurückzuführen (Tabelle 5.1). Die Einwaage von Probenmassen für gleiche Bettlängen in der Kolonne führt dann für die verschiedenen Trägermaterialien zu unterschiedlichen Träger- und Probenmassen der SILP-Systeme (Tabelle 5.8) und damit auch zu verschiedenen IL-Mengen im Festbett.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Abgleich der aus den Messdaten extrahierten Stofftransportkoeffizienten angestrebt, um die Kinetik und das Potential der verschiedenen SILP-Kombinationen aus Träger und IL-Beladung zu evaluieren. Die Parameter der Freundlich-Isothermen sämtlicher Proben bei 35 °C sind im Anhang A.4 (Tabelle A4.2, Tabelle A4.3) zu finden. Mit Gl. (5.25) wurden die Freundlich-Isothermen wieder auf die tatsächlich in den Festbett-Versuchen aufgenommenen Beladungen an Wasserdampf normiert (Anhang A.4, Abbildung A4.5 und Abbildung A4.6). Die modellierten Durchbruchskurven der unbeschichteten Kieselgele ( $\theta = 0$ ) wurden mit einem kon-

stanten  $k_{LDF}$ -Koeffizienten angepasst, da analog zu den Untersuchungen des Einzelpartikels, die für Meso- und Makroporen empfohlene Gl. (5.17) für die geringen Porendurchmesser von KG 60 und KG 90 eine zu langsame Kinetik bzw. zu kleine Transportkoeffizienten vorhersagt. Die Anpassung mit einem konstanten  $k_{LDF}$ -Koeffizienten stellt, wie bereits erwähnt, ein häufig in der Adsorptionstechnik anzutreffendes Vorgehen dar. Es liegen in der Literatur zwar auch Korrelationen zur Bestimmung des  $k_{LDF}$ -Koeffizienten in mikroporösen Feststoffsystemen vor, jedoch steht die Analyse der unbeschichteten Kieselgele hier nicht im Vordergrund. Die Übertragbarkeit der Korrelationen auf SILP-Materialien ist zudem zweifelhaft. Für die mit IL beschichteten Proben wurden mit Hilfe des Modells (Kap. 5.3.1) die Fitparameter zur Beschreibung des Stofftransports ( $k_{LDF}$ -Koeffizient) durch Anpassung mit Gl. (5.26) erzielt. Die simulierten Durchbruchkurven für die reinen (unbeschichteten) Träger und ihren Beschichtungen mit IL-Beladungen  $\theta$  sind in Abbildung 5.29 für Kieselgel 60 (oben) und Kieselgel 90 (unten) den experimentellen Durchbruchkurven gegenübergestellt. Die zur Beschreibung des Stofftransports bestimmten kinetischen Daten sind in Tabelle 5.8 aufgeführt.

Tabelle 5.8: Charakteristische Daten zur Beschreibung des Stofftransports in den SILP-Materialien mit Kieselgel 60 (KG 60-) und Kieselgel 90 (KG 90-)Träger bei  $T = 35^\circ\text{C}$ : IL-Beladung  $\theta$ , eingewogene (gesamte) Probenmasse  $m_{Probe}$  im Festbett, initialer Stofftransportkoeffizient  $k_{LDF,\theta}$ , dyn. Änderungsfaktor  $\beta_{LDF}$ , initialer Porenfüllgrad an IL  $\alpha_{IL}$  und Porenfüllgrad an flüssiger Phase  $\alpha_{IL,H_2O}$  ( $\text{H}_2\text{O} + \text{IL}$ ) im Gleichgewichtszustand bei  $p_{\text{H}_2\text{O},\text{ein}} = 9 \pm 0,2 \text{ hPa}$  ( $\approx 7 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Nm}^{-3}$ ). Die strukturellen Daten der Trägermaterialien sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

IL-Beladung $\theta$ [ $\text{kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ]	$m_{Probe}$ [g]	$k_{LDF,\theta}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\beta_{LDF}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\alpha_{IL}$ [%]	$\alpha_{IL,H_2O}(9 \text{ hPa})$ [%]
0 (KG 60)	0,298	0,060	-	-	-
0,32 auf KG 60	0,381	0,055	0,50	41	46
0,53 auf KG 60	0,450	0,045	0,25	66	75
0 (KG 90)	0,256	0,150	-	-	-
0,11 auf KG 90	0,275	0,080	-	10	12
0,32 auf KG 90	0,337	0,070	0,85	30	35
0,53 auf KG 90	0,403	0,055	0,44	50	58
0,80 auf KG 90	0,447	0,040	0,15	75	87

Bereits an den unbeschichteten Trägermaterialien ( $\theta = 0$ ) zeigt sich, dass mit kleinerem Porendurchmesser die Durchbruchprofile flacher werden. Das bestätigt die Erwartung, dass der Stofftransport im Porensystem von Partikeln mit kleineren Poren stärker gehemmt wird und somit ein kleinerer  $k_{LDF}$ -Koeffizient sowie eine breitere Massentransferzone vorliegen. Es zeigt sich, dass die Durchbruchkurven von unbeschichtetem KG 60 und KG 90 durch einen konstanten  $k_{LDF}$ -Koeffizienten (bzw.  $D_{eff}$ ) mit dem Modell in guter Genauigkeit abgebildet werden können. Das

bedeutet, dass es während des Adsorptionsprozesses von Wasserdampf zu (fast) keinen Veränderungen der Transportwiderstände und des Transportmechanismus in den Poren der unbeschichteten Kieselgele kommt. Nur im Bereich höherer Wasserdampfgehalte ( $\xi_{H_2O} > 0,9$ ) führen die Modellierungen zu etwas steileren Durchbruchkurven als die Messungen, was darauf zurückgeführt werden kann, dass die Porendiffusion infolge der bei höheren Beladungen enger werdenden Porendurchmesser zunehmend gehemmt wird [185]. Auch für die auf Kieselgel 90 geträgerte IL mit einer IL-Beladung von  $0,11 \text{ kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  kann das Durchbruchprofil mit einem konstanten  $k_{LDF}$ -Koeffizienten abgebildet werden. Das zeigt, dass es während der Sorption zu keiner signifikanten Zunahme der Stofftransporthemmung kommt, da durch die geringe imprägnierte IL-Menge weder eine ausgeprägte sorptive Wechselwirkung noch eine merkliche Füllung der Poren mit einem IL/ $H_2O$ -Gemisch auftritt. Für die weiteren SILP-Materialien zeigt sich, dass mit der  $k_{LDF}$ -Korrelation entsprechend Gl. (5.26) und den Fit-Parametern in Tabelle 5.8 alle Kurvenverläufe wieder sehr zufriedenstellend abgebildet werden können. Hinsichtlich der Kinetik der SILP-Systeme wird sowohl aus den Daten in Tabelle 5.8 als auch aus der Abbildung 5.29 und Abbildung 5.30 erneut ersichtlich, dass der Stoffübergang der Wassermoleküle mit steigendem Porenfüllgrad an IL zunehmend gehemmt wird. Dabei weisen SILPs mit vergleichbarer IL-Beladung  $\theta$  für Trägermaterialien mit kleinen Porendurchmessern eine größere Stofftransporthemmung auf als für ein Trägermaterial mit größeren Poren. Zum Verständnis muss die Durchbruchkurve erneut als Überlagerung der Triebkraft, der diffusiven Vorgänge in Gas- und Flüssigphase als auch der sorptiven Wechselwirkung zwischen den  $H_2O$ -Molekülen und der IL aufgefasst werden. Die Triebkraft für den Stofftransport in das Partikel ist dabei nur von der IL-Beladung abhängig, da die Isotherme bzw. die Beladungskapazität für Wasserdampf unabhängig vom Trägermaterial ist (Kap. 5.1.3). Für den Bereich geringer Wasserdampfgehalte ist ein größerer Stofftransportwiderstand in den SILPs auf das kleinere verfügbare Porenvolumen für die (schnelle) Gasphasendiffusion (freie Diffusion und Knudsen-Diffusion) der Wassermoleküle hin zur IL-Phase zurückzuführen. So ist bei einer IL-Beladung  $\theta$  von  $0,53 \text{ kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  das Porensystem des Kieselgel 60 anfänglich bereits zu 66 % mit IL gefüllt, wohingegen das Porensystem des Kieselgel 90 zu 50 % und das des Kieselgel 150 lediglich zu 39 % gefüllt ist. Auch die räumliche Verteilung der IL-Menge in den Partikeln ist je nach gewähltem Trägermaterial unterschiedlich, was infolge der verschiedenen spezifischen Oberflächen an der unterschiedlichen Anzahl an IL-Lagen trotz gleicher IL-Beladung  $\theta$  bemerkbar ist (Tabelle 5.3). Das Kieselgel 60 besitzt die größte Oberfläche, die mit einer IL-Beladung von  $\theta = 0,53 \text{ kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  mit etwas über einer Monolage bedeckt ist, während auf den anderen beiden Trägern bereits Multilagen vorliegen. Dadurch ergeben sich unterschiedlich große Phasengrenzflächen zwischen IL und der freien Gasphase in den Poren, was wiederum die sorptive Wechselwirkung beeinflusst. Die imprägnierte Menge an  $[EMIM][MeSO_3]$  nimmt gemäß dem anliegenden Wasserdampfpartialdruck pro Masse an IL jeweils die gleiche Masse an Wasserdampf auf (Anhang A.4, Abbildung A4.7); der molare Wasseranteil der flüssigen Phase im Porensystem beträgt für alle SILP-Materialien dann  $x_{H_2O} \approx 0,6$ . Dabei kommt es in den kleineren Poren mit geringeren spezifischen Volumina zu einer höheren Porenfüllung mit flüssiger Phase (aus IL und  $H_2O$ ) im gesättigten Zustand. So beträgt der Porenfüllgrad der mit  $0,53 \text{ kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  be-

schichteten Kieselgele nach Ende der Sorption etwa 75 % für Kieselgel 60, 58 % für Kieselgel 90 und 46 % für Kieselgel 150 als Träger. Die erforderlichen Diffusionswege in der Flüssigphase zur vollständigen Sättigung der imprägnierten IL mit Wasserdampf werden daher in kleinen Poren länger. Ein tieferer Einblick in die einzelnen Transportmechanismen ist anhand der Untersuchungen im Festbett nicht möglich, da allein der „globale“ effektive Stofftransport zugänglich ist. Es soll angemerkt werden, dass der Einfluss der Struktur des Trägermaterials bei sonst gleichen Gegebenheiten auf die Form der Durchbruchkurven keine so starke Ausprägung aufweist wie z.B. Änderungen des initialen Porenfüllgrads an IL oder (wie nachfolgend gezeigt) die Temperatur und der Eingangsgehalt an Wasserdampf.

Für einen effizienten Stofftransport in den SILP-Systemen erweisen sich letztendlich Trägermaterialien mit großem Porensystem und -durchmessern als vorteilhaft, da diese bei hohen IL-Beladungen einen geringeren Stofftransportwiderstand zeigen als Trägermaterialien mit kleineren Poren. Bei gleicher imprägnierter IL-Menge, d.h. gleicher gravimetrischer Beladungskapazität für Wasserdampf, stellt daher das Kieselgel 150 die beste Wahl dar. Wie in Kap. 5.2.3 bereits erwähnt, ist zudem durch das größere spezifische Porenvolumen das Fassungsvermögen des Porensystems für das während der Sorption entstehende IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch erhöht. Dadurch ist eine höhere Sicherheit gegen die unerwünschte Ausdehnung des IL/H<sub>2</sub>O-Gemisches in das Zwischenpartikelvolumen gegeben.

Für die nachfolgenden Betrachtungen des Einflusses ausgewählter Betriebsparameter wird das SILP-Material mit einer IL-Beladung von  $\theta = 0,80 \text{ (kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1})$  auf Kieselgel 150 herangezogen, da dieses einen vielversprechenden Kompromiss aus hoher imprägnierter IL-Masse, für Gasphasendiffusion zugängliches Porenvolumen ( $\alpha_{\text{IL}} \approx 0,59$  bei 35 °C) und Fassungskapazität für das entstehende IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch darstellt.

### 5.3.3.3 Einfluss des Gesamtdruckes

Die Variation des Gesamtdruckes im Festbett stellt ein einfaches und zugleich aussagekräftiges Kriterium für die Untersuchung der limitierenden Transportschritte der Sorptionskinetik für das SILP-System der auf Kieselgel geträgerten ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] dar. Zu diesem Zweck wurde in der Anlage mit den druckfesten Feuchtesensoren die Durchbruchkurve der mit einer Beladung von  $0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  auf Kieselgel 150 geträgerten IL bei Gesamtdrücken von 5 bar und 9 bar bei 35 °C vermessen. Der Durchmesser des Festbettes war  $d_K = 4 \text{ mm}$  und die eingewogene Probenmasse ( $m_{\text{probe}} = 0,43 \text{ g}$ ) war im Einklang mit der Probenmasse bei der Messung mit Umgebungsdruck in Kap 5.3.3.1. Hierdurch konnte gewährleistet werden, dass die Bettlänge der Schüttung etwa  $L_B \approx 5 \text{ cm}$  betragen hat. Der Wasserdampfeingangspartialdruck betrug weiterhin  $p_{\text{H}_2\text{O},\text{ein}} = 9 \text{ hPa}$ , d.h. der in die Kolonne eintretende Stoffmengenstrom an Wasserdampf  $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$  wurde konstant gehalten; die Erhöhung des Gesamtdruckes wurde durch einen vergrößerten Stoffmengenstrom an N<sub>2</sub>-Trärgas  $\dot{n}_{\text{N}_2}$  herbeigeführt. Die verfahrenstechnischen Betriebsparameter für die Messungen der Durchbruchkurven bei Gesamtdrücken von 5 und 9 bar sowie für die in Kap. 5.3.3.1 beschriebene Referenzmessung bei Umgebungsdruck (985 hPa) sind in Tabelle 5.9 wiedergegeben.

Tabelle 5.9: Verfahrenstechnische Parameter der Versuche im Festbett mit Variation des Gesamtdruckes für das SILP-Material aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 150 mit einer IL-Beladung von 0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>: Gesamtdruck  $p_{ges}$ , Wasserdampfeingangspartialdruck  $p_{H_2O, ein}$ , Eingangsstoffmengenstrom an Wasserdampf  $\dot{n}_{H_2O}$ , Stoffmengenstrom an inertem Stickstoffträgergas  $\dot{n}_{N_2}$ . Weitere Versuchsbedingungen:  $m_{Probe} = 0,43$  g und  $T = 35$  °C.

$p_{ges}$ [hPa]	$p_{H_2O, ein}$ [hPa]	$\dot{n}_{H_2O}$ [mol s <sup>-1</sup> ]	$\dot{n}_{N_2}$ [mol s <sup>-1</sup> ]	$u_L$ (STP) [cm s <sup>-1</sup> ]	$u_L$ ( $p_{ges}$ , 35 °C) [cm s <sup>-1</sup> ]
985	9	$8,37 \cdot 10^{-7}$	$9,08 \cdot 10^{-5}$	16	19
5000	9	$8,37 \cdot 10^{-7}$	$4,64 \cdot 10^{-4}$	84	19
9000	9	$8,37 \cdot 10^{-7}$	$8,37 \cdot 10^{-4}$	152	19

Durch den konstanten Wasserdampfeingangspartialdruck  $p_{H_2O, ein}$  wirkt in allen drei Versuchen die gleiche Triebkraft für den Stofftransport in das Partikel, da die Sorptionsgleichgewichte unabhängig vom Gesamtdruck sind, d.h. es gilt  $X_{H_2O} = f(p_{H_2O}; T)$ . Bezüglich eines Einflusses des Gesamtdruckes auf die Kinetik der Wasserdampfsorption müssen zwei Transportphänomene der SILP-Materialien differenziert werden:

- (1) Für den diffusiven Transport der H<sub>2</sub>O-Moleküle in der (reinen) IL und der entstehenden IL/H<sub>2</sub>O-Flüssigphase in den Poren hat eine Druckerhöhung (nahezu) keinen Effekt, da Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten nicht vom Gesamtdruck abhängen [148,224].
- (2) Für den diffusiven Stofftransport in der Gasphase ergibt sich eine sehr große Auswirkung, da der Diffusionskoeffizient in Gasphase abhängig vom Druck ist ( $D_{H_2O, N_2} \sim p_{ges}^{-1}$ ). Der Knudsen-Diffusionskoeffizient ist hingegen druckunabhängig; zudem verringert sich mit dem Gesamtdruck die mittlere freie Weglänge  $\Lambda$  der Wasserdampfmoleküle in Stickstoff (Anhang A.4, Abbildung A4.1), sodass der Einfluss der Knudsen-Diffusion am Stofftransport vermindert wird.

Kurzgefasst: Bei verschiedenen Gesamtdrücken gemessene Durchbruchkurven geben Einblick in die Bedeutung des molekularen Gasphasentransports für die Sorptionskinetik des SILP-Materials. Die experimentellen Durchbruchkurven mit den in Tabelle 5.9 aufgeführten Versuchsparametern sind in Abbildung 5.31 (links) aufgetragen. Zusätzlich sind für einen Abgleich ihrer Profile die Durchbruchkurven auf ihren Durchbruchzeitpunkt ( $\xi_{H_2O} = 0,5$ ) bezogen gezeigt (Abbildung 5.31, rechts). In den Versuchen herrschte jeweils ein Wasserdampfpartialdruck von 9 hPa, sodass das Probenmaterial die gleiche Sorptionskapazität für Wasserdampf von ca. 0,10 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> bzw. 0,12 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>IL</sub><sup>-1</sup> aufwies. Zudem trat pro Zeiteinheit der gleiche Stoffmengen- bzw. Massenstrom an Wasserdampf in das Festbett ein (Tabelle 5.9), weshalb der Zeitpunkt des Durchbruchs ( $\xi_{H_2O} = 0,5$ ) für die Messungen übereinstimmt. Bezüglich der Formen der Kurven zeigt sich ein Unterschied im Bereich niedriger Wasserdampfgehalte. Das stützt die These, dass dort der Stofftransport in der Gasphase den Gesamtstofftransport im Porensystem des SILP-Materials do-

miniert. Für höhere Gesamtdrücke wird der Koeffizient der freien Gasphasendiffusion kleiner, der Stofftransport somit langsamer und die Kurve flacht im Anfangsbereich proportional zur Druckerhöhung ab. Für höhere Wasserdampfgehalte ( $\xi_{H_2O} > 0,5$ ) ist kein Einfluss des Gesamtdrucks auf das Durchbruchprofil erkennbar; für diesen Bereich wird angenommen, dass die Diffusion der  $H_2O$ -Moleküle im binären IL/ $H_2O$ -Gemisch im Porensystem des Trägers den Stofftransport dominiert. Der Bereich hoher Wasserdampfgehalte ( $\xi_{H_2O} > 0,8$ ) besitzt jedoch eine höhere Unsicherheit (Abbildung 5.31, grau). Deswegen und durch die geringen Unterschiede der Kurven wird an dieser Stelle auf eine Anpassung mit dem Modell verzichtet.

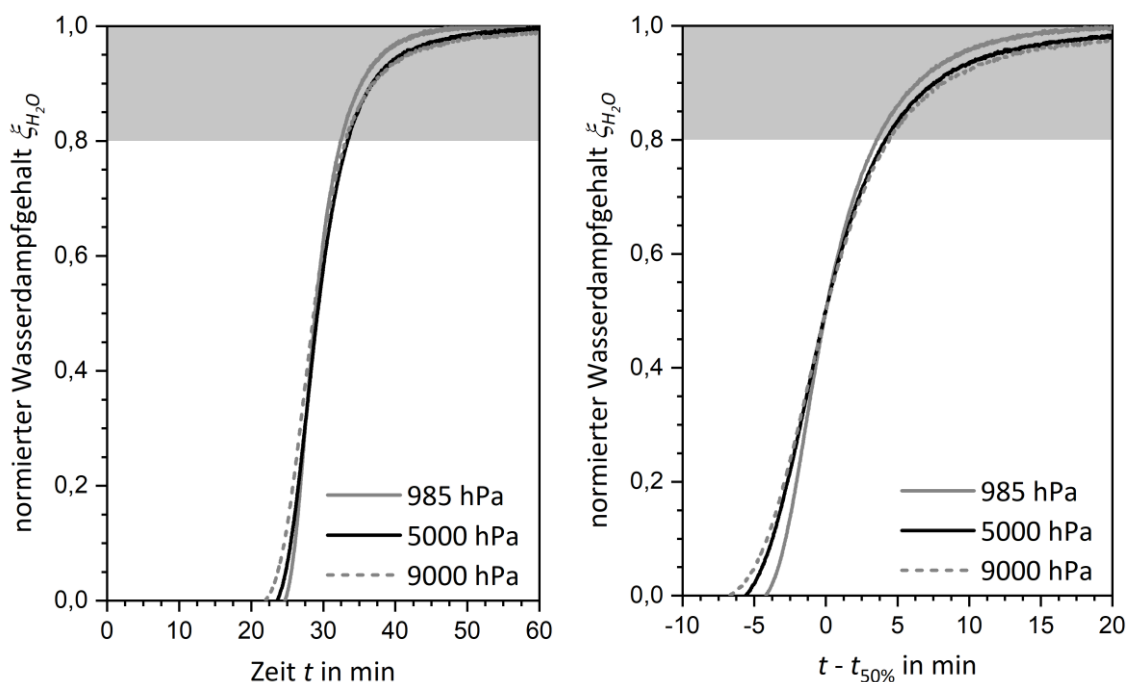


Abbildung 5.31: links: Experimentelle Durchbruchkurven für die geträgerte IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit einer IL-Beladung von  $\theta = 0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  auf dem Kieselgel 150 bei 35 °C für verschiedene Gesamtdrücke und den in Tabelle 5.9 genannten Versuchsparametern. rechts: Vergleich der Profile der Durchbruchkurven durch den Bezug auf den Durchbruchzeitpunkt ( $\xi_{H_2O} = 0,5$ ). Der grau unterlegte Abschnitt stellt den Bereich an Wasserdampfgehalten dar, für den die druckfesten Feuchtesensoren eine höhere Trägheit aufweisen. In diesem Bereich konnten die Kurven nicht um das Eingangssignal korrigiert werden und stimmen somit zwar untereinander, aber nicht mit der Messung bei Umgebungsdruck überein (Kap. 4.6.3).

Eine weitere Auswirkung des höheren Gesamtdruckes ist, dass durch die größere Menge an Inertgas in der Kolonne der Prozess näher am isothermen Zustand liegt [20]. Durch die gute Übereinstimmung mit dem Versuch aus der Anlage bei Umgebungsdruck kann insgesamt von einer guten Isothermie in den Festbett-Messungen beider Anlagen ausgegangen werden. Letztendlich erweist sich ein möglichst geringer Gesamtdruck als günstig für den Stofftransport in der Gasphase und somit für den globalen Stofftransport im SILP-Material. Es soll angemerkt werden, dass wie im weiteren Verlauf gezeigt werden wird, andere Betriebsparameter einen deutlich stärkeren Ein-

fluss auf das Profil des Durchbruches aufweisen. Der Gesamtdruck steht daher bei der Wahl geeigneter Prozessparameter für die SILP-Materialien nicht im Vordergrund.

### 5.3.3.4 Einfluss der Bettlänge

Die Versuchsanlage wurde für die Vermessung größerer Probenmengen um eine Kolonne mit einem Innendurchmesser  $d_K$  von 10 mm erweitert. Weitere positive Effekte dieser Anlagenvariante sind das größere Kolonnendurchmesser-zu-Partikeldurchmesser-Verhältnis  $d_K/d_{par} > 28$  und eine deutlich verbesserte Konstanz des Volumenstroms bzw. der Leerrohrgeschwindigkeit. Für das reine Kieselgel 150 sowie der Beschichtung von KG 150 mit einer IL-Beladung  $\theta$  von  $0,80 \text{ kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  ( $\alpha_{IL} = 0,59$ ) wurde dann eine Variation der Bettlänge durchgeführt, um mit einer größeren Probenmenge eine mögliche Veränderung des Durchbruchprofils über die axiale Länge der Schüttung zu untersuchen. Dazu wurden Probenmassen für Bettlängen von ca. 5 cm ( $L_B/d_{par} \approx 143$ ), 10 cm ( $\approx 286$ ) und 15 cm ( $\approx 429$ ) eingewogen. Der Betriebspunkt der Anlage war eine Temperatur von  $35^\circ\text{C}$  und ein Wasserdampfingangspartialdruck  $p_{H_2O, ein}$  von  $8,6 \pm 0,1 \text{ hPa}$  ( $\approx 6,6 \text{ g}_{H_2O} \text{ Nm}^{-3}$ ). Die Versuchsparameter sind in Tabelle 5.10 aufgelistet.

Tabelle 5.10: Versuchsparameter der Variation der Bettlängen bzw. der Probenmassen: Bettlänge  $L_B$ , (gesamte) Probenmasse  $m_{probe}$ , Masse an (unbeschichtetem) Kieselgel 150  $m_{KG150}$  und Leerrohrgeschwindigkeit  $u_L$  (STP).

Parameter	reines Kieselgel 150 ( $\theta = 0$ )			Kieselgel 150 mit $\theta = 0,80 \text{ kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$		
$L_B$ [mm]	50	100	150	50	100	150
$m_{probe}$ [g]	1,50	3,15	4,60	2,72	5,47	8,21
$m_{KG150}$ [g]	1,50	3,15	4,60	1,51	3,04	4,56
$u_L$ [ $\text{cm s}^{-1}$ ]	16,5	16,5	16,5	16,9	16,5	16,6

Aus Tabelle 5.10 kann entnommen werden, dass bei den Messungen mit gleicher Länge des Bettes auch jeweils die nahezu gleiche Menge an Trägermaterial (KG 150) in der Kolonne vorlag. Die experimentell bestimmten Durchbruchkurven sind in Abbildung 5.32 aufgetragen. Aus den integralen Massenbilanzen der Versuche ergeben sich bei Sättigung für das reine Kieselgel 150 jeweils eine Wasserdampfbeladung von etwa  $0,022 (\pm 0,001) \text{ kg}_{H_2O} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  und für das beschichtete Kieselgel 150 von etwa  $0,104 (\pm 0,001) \text{ kg}_{H_2O} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  ( $0,13 \text{ kg}_{H_2O} \text{ kg}_{IL}^{-1}$ ). Das entspricht einer Kapazitätserhöhung um etwa einen Faktor 5 durch die Imprägnierung des Kieselgel 150 mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], wodurch selbst die 5 cm lange Schüttung des SILP-Materials eine längere Trocknungszeit ermöglicht als die 15 cm lange Schüttung des reinen Kieselgel 150. Der Beladungswert an H<sub>2</sub>O des reinen KG 150 stimmt dabei gut mit dem aus der Sorptionsisotherme erhaltenen Wert überein (Abbildung 5.28, links, S. 108); der Beladungswert an H<sub>2</sub>O der geträgerten IL liegt etwas höher (Abbildung 5.28, rechts). Für die Modellierung des Stoffübergangs wurden die Isothermen gemäß Gl. (5.25) wieder auf die tatsächlich sorbierten Massenbeladungen an Wasserdampf aus den Festbettversuchen normiert. Der Stofftransport des reinen Kieselgel 150 wurde mit den Glei-



chungen (5.16) bis (5.20) modelliert und zeigt eine gute Übereinstimmung für alle drei Bettlängen. Der molare Wasseranteil in der entstehenden Mischphase des SILP-Materials beträgt im Sättigungszustand  $x_{H_2O} \approx 0,6$  und der Porenfüllgrad an Flüssigphase  $\alpha_{IL,H_2O} \approx 0,68$ . Für die Abbildung des Stofftransports der SILP-Probe wurde Gl. (5.26) an die gemessenen Durchbrüche angepasst ( $k_{LDF,0,80} = 0,032$ ,  $\beta_{LDF} = 0,28$ ). Mit diesem Parametersatz kann der Verlauf der Durchbruchkurven für sämtliche Bettlängen des SILP-Systems mit guter Genauigkeit abgebildet werden.

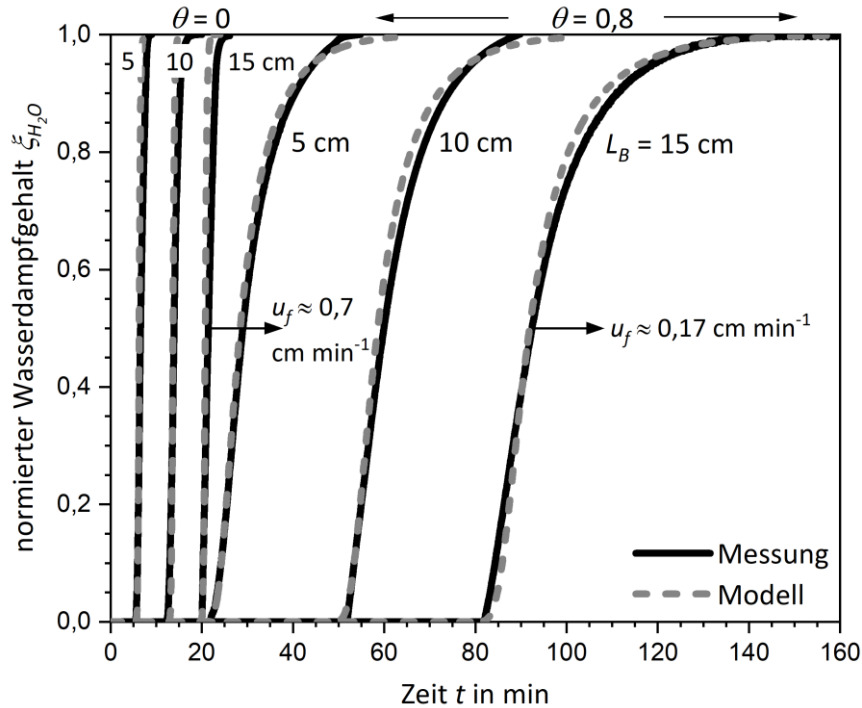


Abbildung 5.32: Gemessene und simulierte Durchbruchkurven für das reine Kieselgel 150 ( $\theta = 0$ ) und der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 150 mit einer IL-Beladung von  $\theta = 0,80 \text{ kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  ( $\alpha_{IL} = 0,59$ ) für verschiedene Bettlängen  $L_B$ . Zusätzlich sind die Wanderungsgeschwindigkeiten der (Ad-)Sorptionsfront für die Versuche mit Bettlängen von 15 cm eingetragen. Die Versuche wurden bei  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_K = 10 \text{ mm}$ ,  $p_{H_2O,ein} = 8,6 \pm 0,1 \text{ hPa}$  ( $\approx 6,6 \text{ g}_{H_2O} \text{ Nm}^{-3}$ ) sowie mit den Parametern in Tabelle 5.10 durchgeführt.

Die (leichte) Diskrepanz zu den Parameterwerten, die mit der 4 mm-Kolonne bei sonst gleichen Betriebsparametern gewonnen wurden, ist wahrscheinlich auf die veränderten Größen- und Strömungsverhältnisse zurückzuführen. Für alle nachfolgenden Messungen mit gleichen Versuchsparametern in der 10 mm Kolonne liefert das Modell unter Verwendung der oben genannten Werte eine gute Beschreibung der Durchbruchkurvenprofile. Diese zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit für beide Proben mit zunehmender Bettlänge keine relevanten Veränderungen. Die Kurvenform des reinen Kieselgels unterliegt dabei den bekannten dynamischen Gesetzmäßigkeiten des unendlichen schnellen Austauschschruttes für Feststoffoberflächen (Kap. 2.4.2). Durch die günstige Form der Isotherme am Untersuchungspunkt erscheint das Profil über die Lauflänge konstant. Das mit IL beschichtete Kieselgel besitzt zwar eine höhere Sorptionskapazität, allerdings ist der Stoffübergang langsamer, wodurch die Kurvenprofile grundsätzlich breiter sind. Wie be-

reits erwähnt, spielen die Gesetzmäßigkeiten, die in Kap. 2.4.2 diskutiert worden sind, bei der Anwesenheit von Flüssigphasen in den Poren nur noch eine untergeordnete Rolle [148]. Doch auch hier erweist sich das Profil der Durchbruchkurve als nahezu unabhängig von der axialen Ortskoordinate bzw. der Lauflänge im Festbett, d.h. die Front verhält sich über das Festbett quasi-stationär.

### 5.3.3.5 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Eine Variation der Leerrohrgeschwindigkeit  $u_L$  kann nur Vorgänge um die Partikel, jedoch nicht im Porensystem der Partikel beeinflussen. Man kann damit also den Einfluss des äußeren Stoffübergangswiderstandes auf die Sorptionskinetik untersuchen. Die Abbildung 5.33 zeigt die experimentellen Ergebnisse der Sorptionskinetik von Wasserdampf im Festbett für unterschiedliche Leerrohrgeschwindigkeiten (in STP). Dabei wurde der Eingangsgehalt an Wasserdampf im Trägergas ( $p_{H_2O, \text{ein}} = 9 \pm 0,1 \text{ hPa}$ ) und die Temperatur ( $35^\circ\text{C}$ ) nicht verändert.

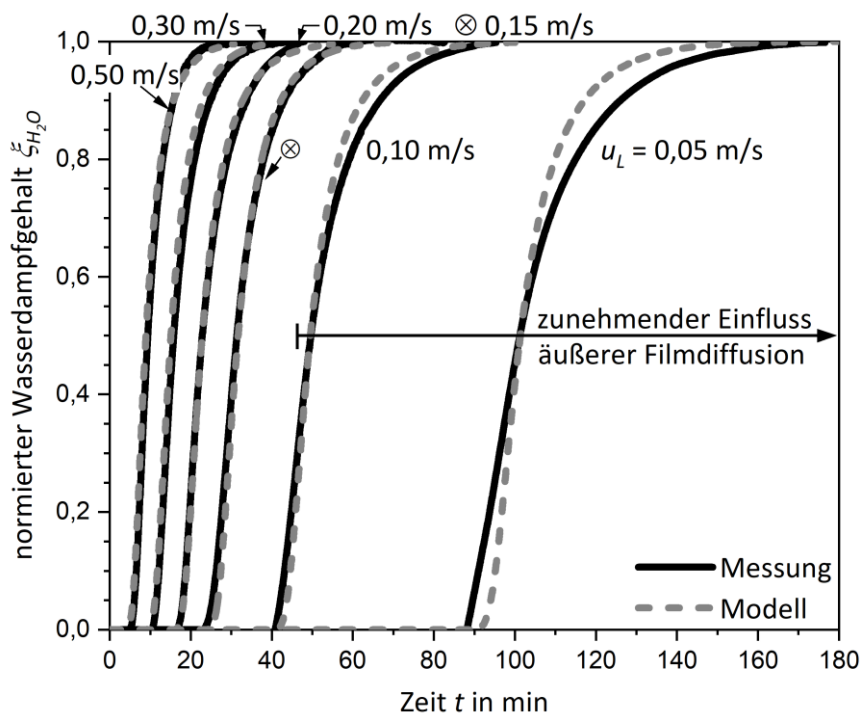


Abbildung 5.33: Gemessene und simulierte Durchbruchkurven für das SILP-Material aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 150 mit einer IL-Beladung von  $\theta = 0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  ( $\alpha_{\text{IL}} = 0,59$ ) für Leerrohrgeschwindigkeiten  $u_L$  von  $0,05$  bis  $0,5 \text{ m s}^{-1}$  (STP). Die weiteren Versuchsparameter:  $m_{\text{Probe}} = 2,91 \text{ g}$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $d_K = 10 \text{ mm}$ ,  $L_B \approx 5 \text{ cm}$  und  $p_{H_2O, \text{ein}} = 9 \pm 0,1 \text{ hPa}$  ( $\approx 7 \text{ g}_{H_2O} \text{ Nm}^{-3}$ ). Die kinetischen Parameter für die Modellierung:  $k_{\text{LDF}, 0,80} = 0,032 \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_{\text{LDF}} = 0,28 \text{ s}^{-1}$ .

Über die integrale Massenbilanz konnte für alle Durchläufe der Messungen mit den verschiedenen Leerrohrgeschwindigkeiten die aufgenommene Wassermassenbeladung im Sättigungszustand zu  $0,10 (\pm 0,01) \text{ kg}_{H_2O} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  bzw. zu  $0,13 \text{ kg}_{H_2O} \text{ kg}_{\text{IL}}^{-1}$  bestimmt werden. Wie aus Abbildung 5.33 zu entnehmen ist, wird mit höherer Fluidgeschwindigkeit bzw. höherem Volumenstrom bei gleichem Eingangswasserdampfgehalt das Probenmaterial schneller vollständig beladen,

wodurch sich kürzere Durchbruchzeiten ergeben. Zur Analyse des Stoffübergangs erfolgt die Modellierung der Konzentrationsprofile analog zu den Modellierungen, die in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurden (Die Parameter für Gl. (5.26) sind  $k_{LDF,0,80} = 0,032 \text{ s}^{-1}$  und  $\beta_{LDF} = 0,28 \text{ s}^{-1}$ ). Mit diesen Parametern können alle Durchbruchkurven mit Strömungsgeschwindigkeiten größer  $0,15 \text{ m s}^{-1}$  mit sehr guter Genauigkeit abgebildet werden. Der zunehmend steilere Anstieg der Profile mit höherer Fluidgeschwindigkeit ist darauf zurückzuführen, dass sich in einem Volumenelement des Festbetts der Wasserdampfgehalt dann schneller anreichert, wodurch sich die Triebkraft für den Stofftransport in das Partikel erhöht; die Zunahme der Steigung hat also keine kinetischen Ursachen. Für Leerrohrgeschwindigkeiten kleiner  $0,10 \text{ m s}^{-1}$  sind die experimentellen Durchbruchkurven flacher als die entsprechenden Kurven aus der Modellierung mit dem oben genannten Satz an kinetischen Fit-Parametern. Das zeigt, dass hier zusätzlich ein Transportwiderstand durch äußere Filmdiffusion auftritt, d.h. der Stofftransportkoeffizient wird kleiner und der gemessene Durchbruch kann nicht mehr (präzise) mit den verwendeten Parametern abgebildet werden.

In dieser Arbeit wurden meist Leerrohrgeschwindigkeiten größer  $0,15 \text{ m s}^{-1}$  (STP) verwendet, so dass die Annahme eines vernachlässigbaren äußeren Stofftransports für die durchgeführten Versuche an dieser Stelle bestätigt wird. Prinzipiell wird auch in der Praxis mit hohen Fluidgeschwindigkeiten gearbeitet ( $> 0,2 \text{ m s}^{-1}$  [206]). Damit kann der Einfluss der Diffusion durch die Grenzschicht der Partikel meist vernachlässigt und durch die etwas steileren Profile geringfügig höhere Trennleistungen erzielt werden.

### 5.3.3.6 Einfluss des Wasserdampfgehaltes

Die Größe des in das Festbett eintretenden Wasserdampfgehaltes (bzw. des Wasserdampfpartialdrucks) bestimmt entsprechend der Isotherme die Beladungskapazität im Gleichgewicht und infolgedessen die Durchbruchzeit. Für SILP-Materialien hat das eine immense Auswirkung auf die Zusammensetzung der flüssigen Phase, die sich in den Poren befindet, sowie deren volumetrischer Ausdehnung bei Sättigung. Um die Konsequenz auf die Kinetik zu erforschen, wurde das Durchbruchsverhalten der geträgerten IL mit  $0,80 \text{ kg}_L \text{ kg}_{KG}^{-1}$  auf Kieselgel 150 für verschiedene in das Festbett eintretende Wasserdampfgehalte untersucht. Dazu wurden Vielfache des bisher vermessenen Wasserdampfgehaltes (bzw. des Wasserdampfpartialdrucks) eingestellt. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 5.34 gezeigt. Die verfahrenstechnischen Parameter der Experimente im Festbett können der Tabelle 5.11 entnommen werden.

Ein Vergleich der Formen der Durchbruchkurven ist in Abbildung 5.35 dargestellt. Zusätzlich sind dort die über die integralen Massenbilanzen ermittelten Beladungswerte an Wasserdampf aus den Messungen im Festbett und die Sorptionsisothermen aus den volumetrischen Messungen im Autosorb IQ aufgetragen.

Aufgrund des höheren eintretenden Stoffmengen- bzw. Massenstroms an Wasserdampf, der mit der Erhöhung des Wasserdampfgehaltes im Trägergas einhergeht, erreicht das Bettmaterial trotz der höheren Sorptionskapazität schneller seine maximale Beladung, wodurch der Durchbruch erwartungsgemäß früher erfolgt (Abbildung 5.34).

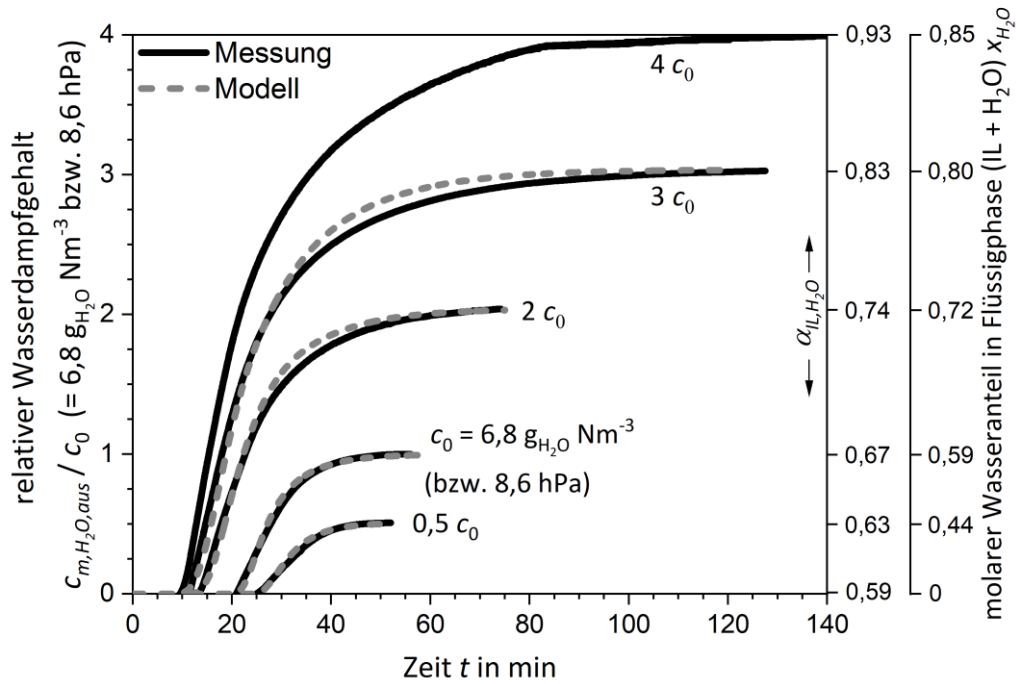


Abbildung 5.34: Gemessene und simulierte Durchbruchkurven für das SILP-Material aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 150 mit einer IL-Beladung von  $\theta = 0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  ( $\alpha_{\text{IL}} = 0,59$ ) für verschiedene in das Festbett eintretende Wasserdampfgehalte  $c_{m,\text{H}_2\text{O},\text{ein}}$  ( $= c_{m,\text{H}_2\text{O},\text{aus}}$  bei Sättigung). Die Eintrittsdampfgehalte  $c_{m,\text{H}_2\text{O},\text{ein}}$  entsprechen dabei Vielfachen von  $c_0 = 6,8 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Nm}^{-3}$  (bzw. 8,6 hPa); die Auftragung erfolgt als relativer Wasserdampfgehalt. Zusätzlich sind der molare Wasseranteil und der Porenfüllgrad an flüssiger Phase (IL + H<sub>2</sub>O) im Sättigungszustand angegeben. Die Flächen zwischen dem Wasserdampfgehalt bei Sättigung und der jeweiligen Durchbruchskurve (Flächenintegral) entspricht der aufgenommenen Wassermasse. Die weiteren Versuchsparameter:  $m_{\text{probe}} = 2,91 \text{ g}$ ,  $T = 35 \text{ °C}$ ,  $d_K = 10 \text{ mm}$ ,  $L_B \approx 5 \text{ cm}$  und  $u_L = 17,4 \pm 0,2 \text{ cm s}^{-1}$  (STP). Die kinetischen Parameter für Gl. (5.26) befinden sich in Tabelle 5.11.

Tabelle 5.11: Charakteristische Daten zur Beschreibung des Stofftransports des SILP-Systems mit einer IL-Beladung von  $\theta = 0,80 \text{ (kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1})$  auf Kieselgel 150 für verschiedene Eingangskonzentrationen an Wasserdampf  $c_{m,\text{H}_2\text{O},\text{ein}}$  bei 35 °C: Wasserdampfpartialdruck  $p_{\text{H}_2\text{O},\text{ein}}$ , molarer Wasseranteil  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  und Porenfüllgrad  $\alpha_{\text{IL},\text{H}_2\text{O}}$  der Flüssigphase im Gleichgewicht und die kinetischen Parameter  $k_{\text{LDF},0,80}$  und  $\beta_{\text{LDF}}$ .

$c_{m,\text{H}_2\text{O},\text{ein}}$ [g <sub>H2O</sub> Nm <sup>-3</sup> ]	$p_{\text{H}_2\text{O},\text{ein}}$ [hPa]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$\alpha_{\text{IL},\text{H}_2\text{O}}(p_{\text{H}_2\text{O}})$ [%]	$k_{\text{LDF},0,80}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\beta_{\text{LDF}}$ [s <sup>-1</sup> ]
3,4 (= 0,5 $c_0$ )	4,3	0,44	63	0,030	0,38
6,8 (= $c_0$ )	8,6	0,59	67	0,030	0,28
13,9 (= 2 $c_0$ )	17,6	0,72	74	0,015	0,075
20,6 (= 3 $c_0$ )	26,0	0,80	83	0,012	0,039
27,2 (= 4 $c_0$ )	34,4	0,85	93	-	-

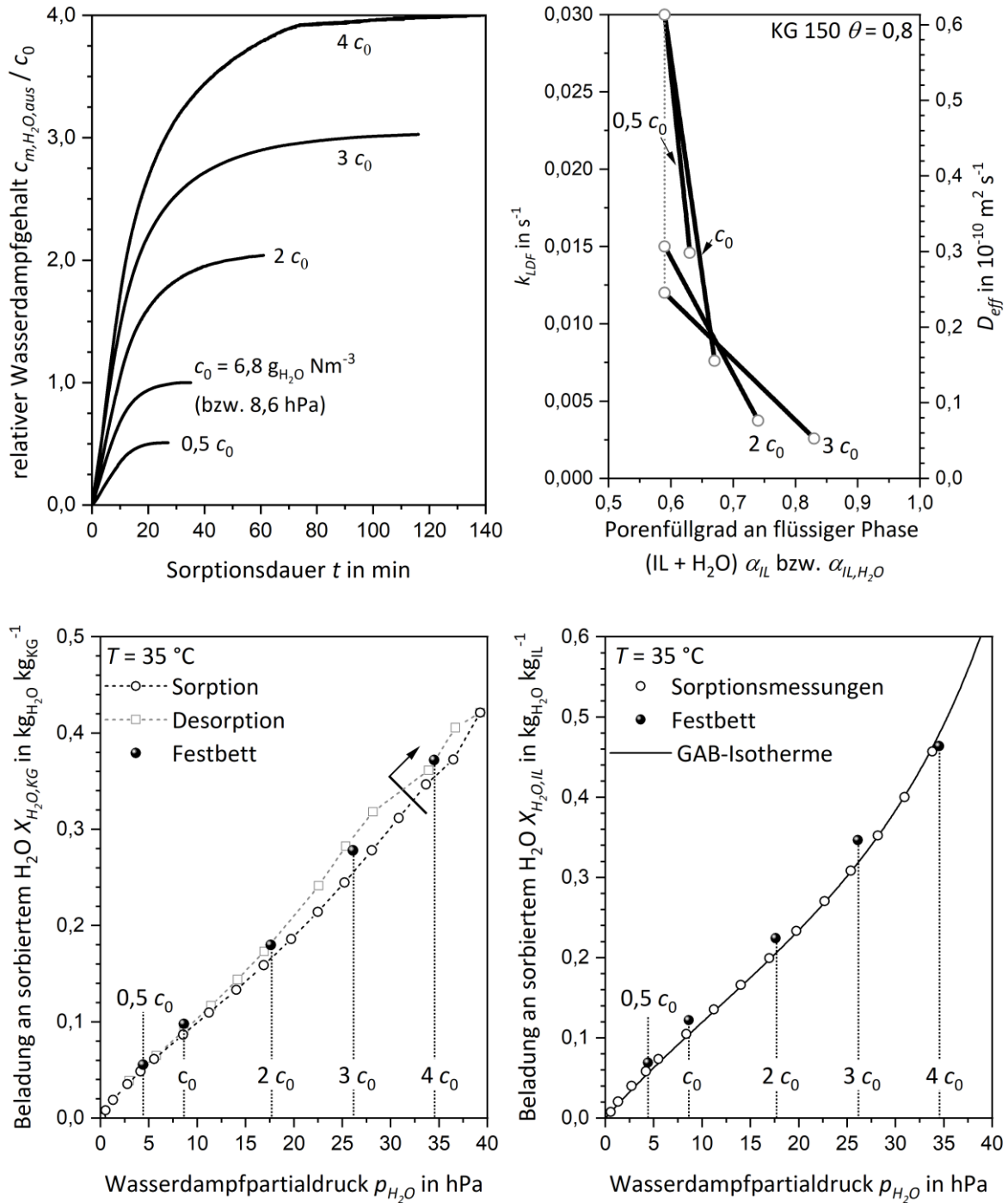


Abbildung 5.35: oben: Dauer der Durchbrüche (links) und Wertebereiche für den  $k_{LDF}$ - bzw. den entsprechenden  $D_{eff}$ -Koeffizienten aus Gl. (5.16) für die Versuche mit verschiedenen Eingangswasserdampfgehalten bei 35 °C (rechts). unten: Über die integralen Massenbilanzen bestimmte Sättigungsbeladungen an Wasserdampf pro Masse an Kieselgel  $\text{kg}_{H_2O} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  (links) und pro Masse an geträgerter IL  $\text{kg}_{H_2O} \text{ kg}_{IL}^{-1}$  (rechts). Zusätzlich sind die Sorptionsisothermen eingezeichnet und der Punkt an dem das IL/ $H_2O$ -Gemisch sich ins Zwischenpartikelvolumen ausdehnt ist markiert (Pfeil). Für die reine IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] ist zudem die GAB-Isotherme gemäß Gl. (2.8) und den Parametern in Tabelle 5.4 gegeben (durchgezogene Linie).

Die Abbildung 5.35 (unten) zeigt, dass die Beladungskapazitäten für hohe Wasserdampfgehalte etwas vom Sorptionsast der volumetrisch gemessenen Isotherme abweichen. Dies lässt sich, wie bereits erwähnt, vermutlich auf die sehr unterschiedlichen Messverfahren zurückzuführen, da in der volumetrischen Sorptionsanalyse der Probe bis zum Gleichgewicht über Stunden geringe Mengen an Wasserdampf bei nahezu perfekter Isothermie zugeführt werden, während im Festbett das Porensystem innerhalb von Minuten zu einem Großteil „geflutet“ wird. Es ist somit möglich, dass die sich einstellenden Zustände unter anderem strukturell nicht vollkommen identisch sind und daher die Beladungscharakteristik insbesondere für hohe Mengen an Flüssigphase im Porensystem unterschiedlich ist. Auch ein Einfluss der Sorptionswärme ist denkbar, allerdings ist diese Wärme meist für geringe Partialdrücke höher, da zuerst die hochenergetischen Sorptionsplätze um die IL-Moleküle belegt werden. Während für klassische (Feststoff-)Adsorbentien mit steigendem Eingangswasserdampfgehalt die Durchbruchkurven steiler werden und die Dauer bis zur Einstellung des Gleichgewichtes abnimmt, zeigt sich für die geträgerte ionische Flüssigkeit dieser Effekt nur im Anfangsbereich der Durchbruchkurven (Abbildung 5.35, oben). Der schnellere Stoffübergang im Anfangsbereich der DBK ist dabei kein kinetischer Effekt, sondern kann auf die höhere Triebkraft sowie dem höheren Wasserdampfmassenstrom zurückgeführt werden, da bei hohen Wasserdampfgehalten der Beladungsgradient für die Partikel groß ist. Pro Zeitinkrement werden dann folglich mehr Wassermoleküle in einem Volumenelement des Festbettes akkumuliert und folglich sorbiert, wodurch das Konzentrationsprofil und die MTZ im Anfangsbereich schmaler werden. Die Zeitdauer des Sorptionsvorganges bis zur vollständigen Sättigung ist bei großen Wasserdampfgehalten für SILPs erhöht, da die Sorption mit zunehmender Beladung stark verlangsamt wird. Dies ist an den stark konvexen Durchbrüchen zu erkennen, die sich signifikant von den meist symmetrischen S-Kurven aus der konventionellen Adsorptionstechnik unterscheiden. Der molare Wasseranteil in der H<sub>2</sub>O/IL-Mischung ( $x_{H_2O}$ ) steigt dabei nicht linear mit dem Füllgrad  $\alpha_{IL,H_2O}$  an und umgekehrt (Abbildung 5.16 und Abbildung 5.36), da das Wasseraufnahmevermögen (bzw. die Isotherme) der SILPs mit dem H<sub>2</sub>O-Dampfgehalt nicht linear ansteigt und die Aufnahme von Wasser eine Dichteänderung der flüssigen Phase im Porensystem verursacht. Zur Simulation der Durchbruchprofile stellt sich zunächst die Frage, mit welcher Isothermengleichung der Verlauf der Triebkraft abgebildet werden soll, da die Freundlich-Isotherme bei 35 °C für Wasserdampfpartialdrücke größer ca. 15 hPa die (volumetrisch) gemessene Sorptionsisotherme nicht mehr abbilden kann. Für diesen Fall kann die Sorptionsisotherme allerdings mit sehr guter Genauigkeit aus der GAB-Sorptionsisotherme des reinen [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] ermittelt werden (Kap. 5.2.3). Um für die Analyse des Stofftransports den Verlauf der Triebkraft mit höchstmöglicher Genauigkeit zu beschreiben, wurde die Isotherme als (stetige) abschnittsweise definierte Funktion in die Modellierung implementiert, um die Vorteile beider Modellgleichungen zu nutzen:

$$X_{H_2O,KG}(p_{H_2O}) = \begin{cases} X_{H_2O,KG,f} = a_f \cdot p_{H_2O}^{b_f} & , & X_{H_2O,KG,f} > X_{H_2O,KG,GAB} \\ X_{H_2O,KG,GAB} = \theta \cdot X_{H_2O,IL,GAB} & , & X_{H_2O,KG,GAB} \geq X_{H_2O,KG,f} \end{cases} \quad (5.27)$$

Die Isotherme ( $X_{H_2O,KG}$ ) setzt sich aus einem Abschnitt der Freundlich-Isotherme ( $X_{H_2O,KG,f}$ ) und einem Abschnitt der GAB-Isotherme ( $X_{H_2O,KG,GAB}$ ) zusammen. Hierbei ist  $X_{H_2O,IL,GAB}$  die Wasserdampfbeladung des reinen [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei 35 °C berechnet mit Gl. (2.8) und den zugehörigen Parametern in Tabelle 5.4. Die Freundlich-Parameter finden sich im Anhang A.4 (Tabelle A4.1). Der Übergang zwischen den Gleichungen ( $X_{H_2O,KG,f} = X_{H_2O,KG,GAB}$ ) erfolgt bei einem Wasserdampfpartialdruck von etwa 16 hPa; die resultierende Isotherme zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit den Messdaten und ist im Anhang A.4 (Abbildung A4.8) zu finden.

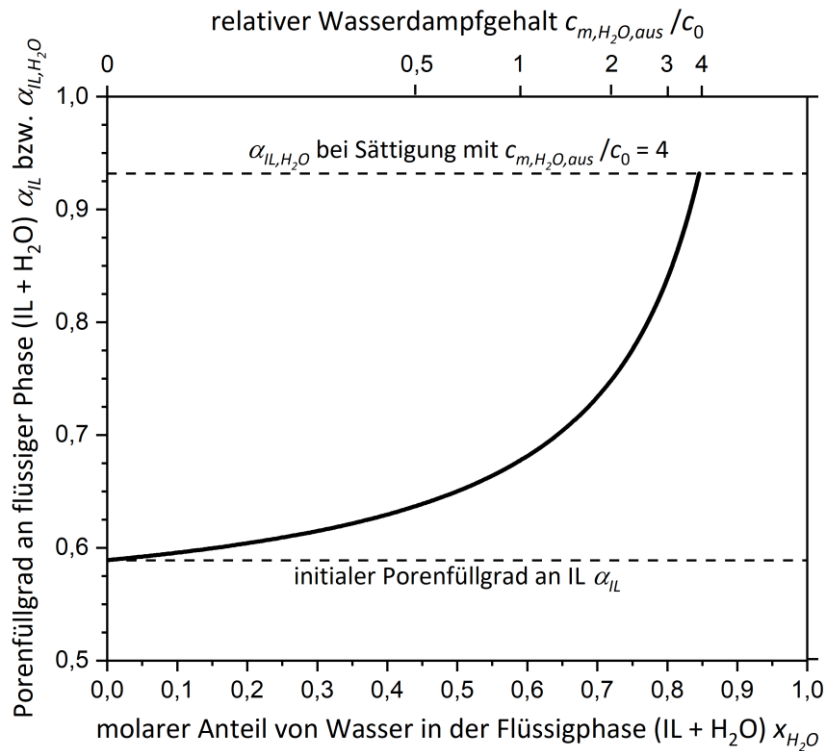


Abbildung 5.36: Porenfüllgrad an flüssiger Phase (IL + H<sub>2</sub>O) in den Poren des SILP-Materials aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 150 mit einer IL-Beladung von 0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> in Abhängigkeit des molaren Wasseranteils in der Flüssigphase und des relativen Wasserdampfgehaltes (mit  $c_0 = 6,8 \text{ g}_{H_2O} \text{ Nm}^{-3}$ ) bei 35 °C. Zusätzlich ist der initiale Porenfüllgrad an (trockener) IL ( $\alpha_{IL} = 0,59$ ) und der berechnete Porenfüllgrad an flüssiger Phase bei Sättigung mit  $c_{m,H_2O,aus}/c_0 = 4$  eingezeichnet ( $\alpha_{IL,H_2O} = 0,93$ ).

Um zu berücksichtigen, dass die in den Festbettversuchen ermittelten Wasserdampfbeladungen mit steigendem Eingangsdampfgehalt etwas höher liegen, wird die Isotherme wieder mit Gl. (5.25) auf die tatsächlichen Sättigungsbeladungen beim jeweiligen anliegenden Wasserdampfpartialdruck ( $X_{H_2O,KG,B}(p_{H_2O})$ ), die in Abbildung 5.35 (unten) gezeigt sind, normiert. Anschließend wurden die kinetischen Parameter  $k_{LDF,0,80}$  und  $\beta_{LDF}$  wieder durch Anpassung des Modells mit Gl. (5.26) an die Profile der Durchbrüche ermittelt; die Werte der Parameter sind in Tabelle 5.11 gelistet und der Verlauf der Transportgrößen ( $k_{LDF}$ ,  $D_{eff}$ ) ist in Abbildung 5.35 (oben) dargestellt. An den Parametern ist direkt ersichtlich, dass die anfänglich steile Form der Durchbruchkurve auf die höhere Triebkraft zurückzuführen ist, da die kinetischen Parameter mit höherem Wasser-

dampfingangsgehalt kleiner werden, d.h. der Stofftransport wird stärker gehemmt. Im Anfangsbereich der Durchbruchskurve, der von der Gasphasendiffusion dominiert wird, wird mit einem höheren Wasserdampfgehalt die Affinität der imprägnierten IL zu den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in der Dampfphase verstärkt, sodass durch die intensivere sorptive Wechselwirkung der Transportwiderstand steigt. Im Bereich höherer Konzentrationen bis hin zur Sättigung dominiert der Transport in der Flüssigphase, da die Affinität der IL mit steigender Sättigung nachlässt und das Porensystem mit einer flüssigen Mischphase aus Wasser und  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  gefüllt ist. Dabei gilt: Je höher der Wasseranteil in der Flüssigphase und damit der Füllgrad der Poren mit dem binären Gemisch, desto höher der Stofftransportwiderstand für die Diffusion im Porensystem des Trägers.

Die Messung mit einem Eingangsdampfgehalt von  $27,2 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Nm}^{-3}$  ( $= 4 c_0$ ) steht stellvertretend für einen Fall, in dem das IL/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch während der Sorption das Porensystem des Trägers verlässt. Dies ist an der gemessenen Isotherme zu erkennen, auch wenn der theoretisch berechnete Füllgrad der Sorption im Festbett 93 % beträgt (Abbildung 5.34). In Kap. 5.2.3 wurde gezeigt, dass der Zeitpunkt einer vollständigen Füllung durch eine theoretische Berechnung meist unterschätzt wird. In allen drei Durchläufen der Messung mit  $4 c_0$  konnte im oberen Konzentrationsbereich ein fast kontantes Plateau beobachtet werden (Abbildung 5.34, Abbildung 5.35). Derartige Plateaus entstehen durch das Einsetzen von Kapillarkondensation, d.h. es wird bei konstantem Wasserdampfgehalt das Porensystem mit Kondensat gefüllt. Dennoch konnten drei reproduzierbare Durchbruchskurvenmessungen mit demselben Probenmaterial durchgeführt werden. Das zeigt, dass bei geringen Überschreitungen des Porenvolumens mit dem Volumen des IL/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisches noch keine Flüssigkeitsbewegung zu befürchten ist und eine gewisse Sicherheit gegenüber dem „Auslaufverhalten“ der SILP-Systeme besteht. Dennoch wird die Berechtigung des getroffenen Kriteriums, dass die Flüssigphase im Gleichgewicht (rechnerisch) nicht mehr als 80 % des Porenvolumens ausfüllen sollte (Kap. 5.2.3), unterstrichen.

### 5.3.3.7 Einfluss der Temperatur

Die Temperatur ist der Prozessparameter mit dem stärksten Einfluss auf die Vorgänge der Wasserdampfsorption. Zum einen zeigt das Sorptionsvermögen bzw. die Affinität von reinem  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  für Wasserdampf eine ausgesprochen hohe Sensitivität gegenüber der Temperatur, die folglich auch bei den Trägerungen der IL auftritt (Kap. 5.2). Über das Sorptionsvermögen wird sowohl der Zeitpunkt des Durchbruchs als auch die Triebkraft in das Partikel bestimmt, weshalb niedrige Temperaturen zunächst als vorteilhaft für die Gastrocknung erscheinen. Andererseits hat eine geringere Temperatur einen vermindernden Einfluss auf den intrapartikulären Stofftransport im Partikel, da sowohl die Knudsen-Diffusion (in der Gasphase) als auch die molekulare Diffusion in Gas- und Flüssigphase direkt proportional zur Temperatur sind [206,224]. Die Stärke des Temperatureinflusses kann aufsteigend wie folgt sortiert werden: Knudsen-Diffusion ( $\sim \sqrt{T}$ ) < molekulare Flüssigphasendiffusion ( $\sim T$ ) < molekulare Diffusion in der Gasphase ( $\sim T^{1,75}$ ). Durch die sehr temperatursensitive Affinität der geträgerten IL für Wasserdampf ändert sich zudem die sorptive Wechselwirkung und deren Einfluss auf den Stofftransport in den Poren. Um das Zusammenspiel dieser konkurrierenden Effekte auf das Sorptionsverhalten von SILP-Materialien



zu untersuchen, wurde eine Variation der Festbetttemperatur bei ansonsten konstanten Versuchsparametern durchgeführt. Dazu wurde die Sorptionsanlage mit einer doppelwandigen Kolonne ausgestattet, die über ihren durchströmten Außenmantel eine präzise Temperierung des Festbetts bis zu hohen Temperaturen ermöglicht (Kap. 4.6). Die experimentellen Versuchsergebnisse sind in Abbildung 5.37 dargestellt. Ein Vergleich der Durchbruchprofile ist in Abbildung 5.38 (oben) gezeigt.

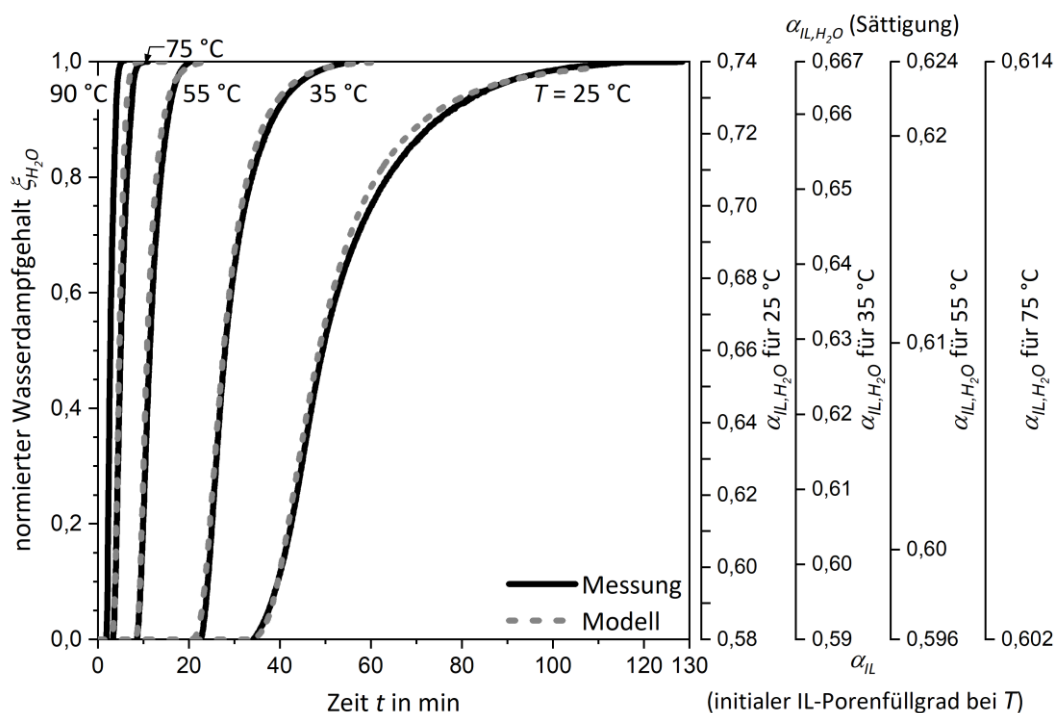


Abbildung 5.37: Gemessene und simulierte Durchbruchkurven für das SILP-Material aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 150 mit einer IL-Beladung von  $\theta = 0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  für verschiedene Temperaturen des Festbetts. Zusätzlich sind die initialen Porenfüllgrade an IL  $\alpha_{\text{IL}}$  und die Porenfüllgrade an gesamtflüssiger Phase  $\alpha_{\text{IL,H}_2\text{O}}$  (IL + Wasser) bis zum Erreichen des Sättigungszustandes gegeben. Die weiteren Versuchsparameter:  $m_{\text{Probe}} = 2,91 \text{ g}$  (35 °C, 55 °C) und  $2,75 \text{ g}$  (25 °C, 75 °C, 90 °C),  $p_{\text{H}_2\text{O,ein}} = 8,7 \text{ hPa}$  ( $\approx 7 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Nm}^{-3}$ ),  $d_K = 10 \text{ mm}$ ,  $L_B \approx 5 \text{ cm}$  und  $u_L = 16,4 \pm 0,2 \text{ cm s}^{-1}$  (STP). Die kinetischen Parameter für die Modellierung finden sich in Tabelle 5.12.

Die Gleichgewichtsbeladung der (geträgerten) IL an Wasserdampf sinkt bei gegebenem Partialdruck mit steigender Temperatur, weshalb die Durchbrüche dann früher erfolgen. Die dabei vom Probenmaterial (KG 150 mit einer IL-Beladung von  $0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) in den Festbettversuchen aufgenommenen Beladungen an Wasserdampf sind in Abbildung 5.38 im Vergleich zu den volumetrisch gemessenen Isothermen des SILP-Materials aufgetragen. Zusätzlich werden für die verschiedenen Temperaturen die auf die imprägnierte IL-Masse bezogenen Beladungen mit der Berechnung aus der GAB-Isotherme gemäß Gl. (2.8) und den Parametern in Tabelle 5.4 verglichen. Leichte Abweichungen zeigen sich für geringe Temperaturen bzw. hohe Mengen an aufgenommenem Wasserdampf (Abbildung 5.38). Da bei dem verwendeten SILP-Material die Trägerober-

fläche vollständig mit IL belegt ist, wird im gesamten Temperaturbereich die Kapazität der Probe von der eingebrachten IL-Menge beherrscht (Abbildung 5.38, unten).

Für eine Analyse des Verhaltens der Transportwiderstände werden die kinetischen Parameter wieder durch Anpassung des Modells mit Gl. (5.26) an die experimentellen Ergebnisse gewonnen. Die Freundlich Parameter für die Isothermen bei den jeweiligen Temperaturen sind im Anhang A.4 (Tabelle A4.4) angegeben; die Normierung auf die tatsächlich gemessenen Beladungen erfolgt wieder mit Gl. (5.25). Die gewonnenen kinetischen Parameter sind in Tabelle 5.12 aufgelistet. Der Wertebereich der Transportgrößen ( $k_{LDF}$ ,  $D_{eff}$ ) in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 5.38 (oben) gezeigt. Wie Abbildung 5.37 zu entnehmen ist, erlauben es die gewählten Gleichungen, die Durchbruchprofile im untersuchten Temperaturbereich mit einer hohen Güte zu beschreiben. Es kommt für geringere Temperaturen erwartungsgemäß zu höheren Transportwiderständen in den Poren des Kieselgels, was sich in einem flacheren Durchbruch und einer höheren Massentransferzone widerspiegelt. Vor allem für den Temperaturschritt von 35 °C auf 25 °C zeigt sich eine starke Abflachung des Profils. Dabei kommt es im Anfangsbereich der Durchbruchskurve ( $x_{H_2O} \approx 0$ ), der vom Gasphasentransport dominiert wird, zu einer vergrößerten Transporthemmung durch die Absenkung der Diffusionskoeffizienten in der Gasphase. Zudem besitzt [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei kleineren Temperaturen eine höhere Affinität zu Wasserdampf, was zwar die Triebkraft erhöht, allerdings den Stofftransport durch eine stärkere sorptive Wechselwirkung vermindert.

Tabelle 5.12: Charakteristische Daten zur Beschreibung des Stofftransports in dem SILP-Material aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 150 mit einer IL-Beladung von  $\theta = 0,80$  (kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) für Temperaturen von 25 °C bis 90 °C: anfänglicher Porenfüllgrad an (trockener) IL  $\alpha_{IL}$ , Porenfüllgrad  $\alpha_{IL,H_2O}$  (H<sub>2</sub>O + IL) und molarer Wasseranteil der flüssigen Phase  $x_{H_2O}$  im Porensystem im Gleichgewichtszustand mit  $p_{H_2O,ein} = 8,7$  hPa ( $\approx 7$  g<sub>H<sub>2</sub>O</sub> Nm<sup>-3</sup>), initialer Stofftransportkoeffizient  $k_{LDF,0,80}$ , dyn. Änderungsfaktor  $\beta_{LDF}$ ; Leerrohrgeschwindigkeit  $u_L = 16,7 \pm 0,2$  cm s<sup>-1</sup> (STP) und die eingewogenen Probenmassen  $m_{Probe} = 2,91$  g (35 °C, 55 °C) und 2,75 g (25 °C, 75 °C, 90 °C).

Temperatur [°C]	$\alpha_{IL}$ [%]	$\alpha_{IL,H_2O}$ (8,7 hPa) [%]	$x_{H_2O}$ [-]	$k_{LDF,0,80}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\beta_{LDF}$ [s <sup>-1</sup> ]
25	58	74	0,72	0,013	0,064
35	59	67	0,57	0,032	0,28
55	59,6	62,4	0,35	0,085	2,0
75	60,2	61,4	0,20	0,095	-
90	60,7	61,4	0,10	-	-

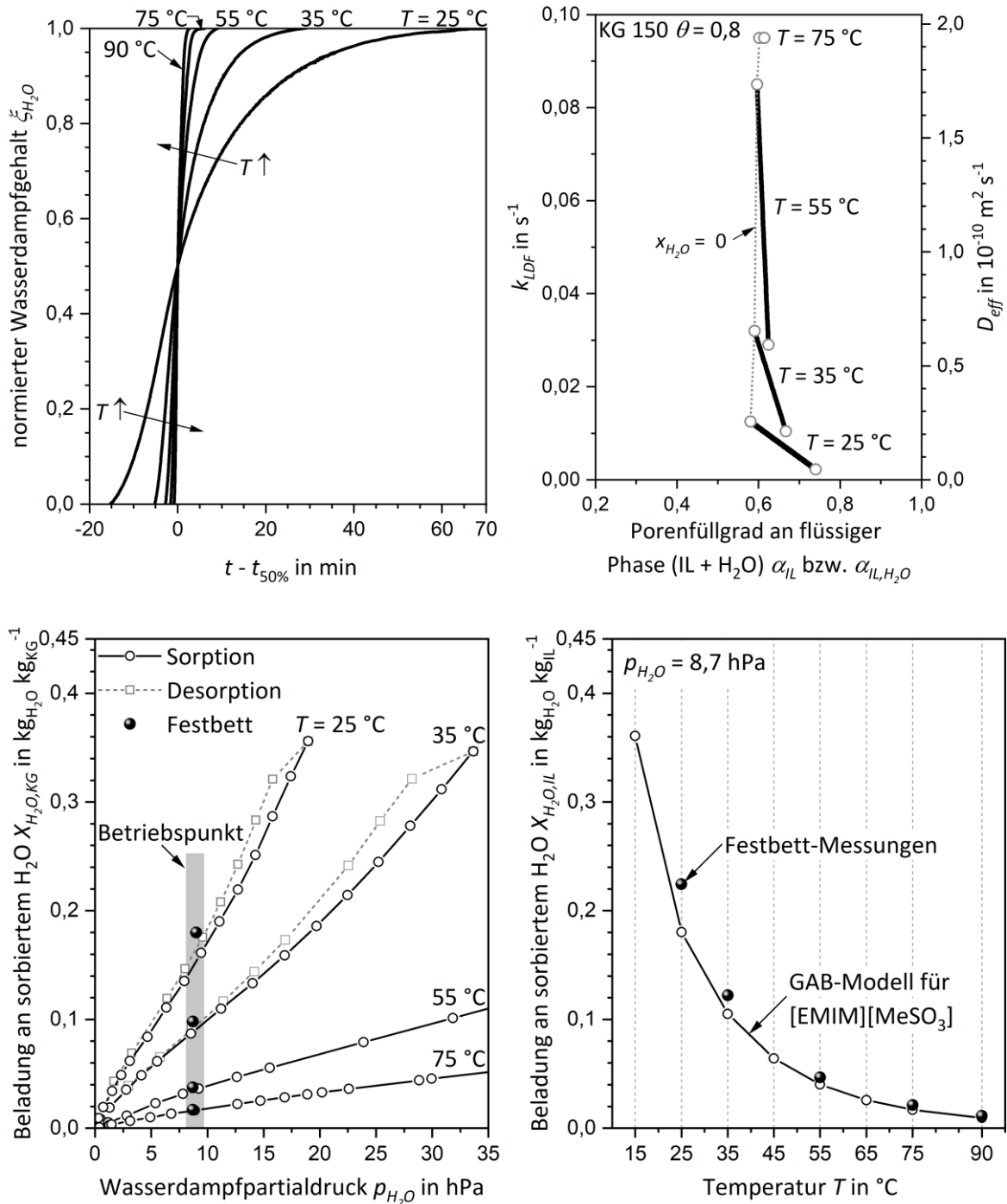


Abbildung 5.38: oben: Vergleich der Profile der Durchbruchkurven des SILP-Materials aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgt auf Kieselgel 150 mit einer IL-Beladung von  $\theta = 0,80$  ( $kg_{IL}/kg_{KG}^{-1}$ ) für verschiedene Temperaturen (links). Verläufe der angepassten  $k_{LDF}$ -Koeffizienten sowie  $D_{eff}$  aus Gl. (5.16) (rechts). unten: Aus den integralen Massenbilanzen bestimmte Sättigungsbeladungen an Wasserdampf pro Masse an Kieselgel  $kg_{H_2O}/kg_{KG}^{-1}$  (links) und pro Masse an geträgerter IL  $kg_{H_2O}/kg_{IL}^{-1}$  als Funktion der Temperatur (rechts). Für die IL sind zum Vergleich die für die verschiedenen Temperaturen berechneten Werte aus der GAB-Isotherme gemäß Gl. (2.8) und unter Verwendung der Parameter aus Tabelle 5.4 gegeben.

Im Bereich der höheren Wasserdampfgehalte des Profils nimmt die Füllung des Porensystems mit der binären IL/H<sub>2</sub>O-Mischphase zu und der diffusive Stofftransport in dieser (vorgesättigten) Flüssigphase überwiegt. Auch hier zeigt sich eine Verlangsamung des Stofftransports, der mit den unterschiedlichen Zusammensetzungen der flüssigen Phase und der Temperaturabhängigkeit des molekularen Diffusionskoeffizienten im IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch erklärt werden kann. Die Wechselwirkung zwischen IL und Wasserdampf kann mit zunehmender Einstellung des Gleichgewichtszustandes vernachlässigt werden.

Für die Messung bei einer Temperatur von 75 °C kommt es während der Sorption zu keiner signifikanten Veränderung des Stoffübergangs, sodass die Form der Durchbruchkurve über einen konstanten  $k_{LDF}$ -Koeffizienten abgebildet werden kann und nur noch eine Funktion des Beladungsgradienten bzw. der Triebkraft darstellt. Das ist durch die geringe sorbierte Menge an Wasserdampf in der geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bedingt, wodurch es nur zu einem geringen molaren Wasseranteil in der flüssigen Phase ( $x_{H_2O} = 0,2$ ) und zu keiner bedeutenden Ausdehnung des binären IL/H<sub>2</sub>O-Gemischs in den Poren kommt ( $\approx 1\%$ ). Die strukturellen Gegebenheiten im Porensystem ändern sich bei 75 °C somit kaum. Aufgrund der hohen Temperatur zeigt das imprägnierte [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] nur eine geringe Affinität zu Wasser, weshalb es keinen maßgeblichen Einfluss durch eine sorptive Wechselwirkung gibt. Dieses Verhalten zeigt sich für 90 °C noch ausgeprägter (Abbildung 5.37).

Grundsätzlich steigt bei niedrigen Temperaturen der Stofftransportwiderstand durch die größere Wasserdampfbeladung bzw. der höheren Porenfüllung deutlich an. Dennoch erweisen sich für die sorptive Stofftrennung im Festbett trotz der langsameren Kinetik niedrige Temperaturen als vorteilhaft, da die SILP-Materialien dann sehr hohe Sorptionskapazitäten für Wasserdampf besitzen. Allerdings sind in der Praxis auch spezifische Vorgaben und die Rahmenbedingungen der jeweiligen Trocknungsaufgabe zu berücksichtigen.

### 5.3.3.8 Desorption / Regeneration des Festbettes

Im Rahmen der Messreihe der Temperaturvariation wurde noch eine Analyse des Potenzials der Desorption bzw. der Regeneration durch Erhöhung der Temperatur durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde nach vollständiger Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes in den (drei durchgeführten) Messdurchläufen der Wasserdampfsorption des SILP-Materials ( $\theta = 0,80 \text{ kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  auf KG 150) bei 35 °C in Kap. 5.3.3.7 die Temperierflüssigkeit im Mantel der Kolonne und somit das beladene Bettmaterial jeweils auf 90 °C, 100 °C und 110 °C erhitzt. Der Eingangswasserdampfgehalt und der Volumenstrom bzw. die Leerrohrgeschwindigkeit blieben dabei unverändert:  $p_{H_2O, \text{ein}} = 8,7 \text{ hPa}$  ( $\approx 7 \text{ g}_{H_2O} \text{ Nm}^{-3}$ ),  $u_L = 16,7 \text{ cm s}^{-1}$  (STP). Dadurch wird das Bettmaterial bei unverändertem (N<sub>2</sub>-)Trägergasstrom und Eingangsdampfgehalt ausgeheizt und der bloße Effekt einer Temperaturerhöhung auf die Regenerierfähigkeit des beladenen SILP-Materials herausgestellt. Über eine integrale Massenbilanz kann dann die Masse an Wasserdampf, die das Festbett verlässt, ermittelt werden. Die Graphen der Versuchsdurchführungen sind im Anhang A.4 (Abbildung A4.9 bis A4.11) abgebildet.

Es zeigte sich, dass bei einer Temperaturerhöhung von 35 °C auf 90 °C und 100 °C bereits 93,4 %, und mit einer Erhöhung auf 110 °C bereits 97 % der zuvor bei 8,7 hPa ( $TP \approx 5$  °C) und 35 °C sorbierten Wassermasse wieder freigesetzt werden konnten. Es soll nochmal betont werden, dass die Versuche ohne eine Herabsetzung des Wasserdampfpartialdrucks  $p_{H_2O, \text{ein}}$  stattfanden. Die Werte sind konsistent mit den aus der GAB-Isotherme für die reine IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] (Gl. (2.8), Parameter in Tabelle 5.4) bestimmten Gleichgewichtsbeladungen der Wasserdampfsorption. Für einen anliegenden Wasserdampfpartialdruck von 8,7 hPa besitzt die IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei einer Temperatur von 35 °C eine Sorptionskapazität von etwa 0,084 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>IL</sub><sup>-1</sup> und bei 90 °C von etwa 0,0076 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>IL</sub><sup>-1</sup>. Es folgt eine Regenerierbarkeit von 91 % durch eine Temperaturerhöhung von 35 °C auf 90 °C; dieser Wert wird in den Regenerationsversuchen im Festbett mit ca. 93 % leicht übertroffen. Das hebt die herausragende Eignung von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] als geträgerte IL für eine Regeneration mit dem Temperaturwechselverfahren hervor. Insbesondere ist dabei bereits mit 90 °C eine effiziente Regeneration im Niedertemperaturbereich möglich; durch eine simultane Absenkung des Wasserdampfgehalts bzw. des Partialdrucks ist zudem eine weitere Steigerung des Regenerierungsgrades möglich (Kap. 5.2). Industriell würde die Regeneration nicht durch mantelseitige Beheizung, sondern durch die Spülung mit einem heißen Regenerierfluid erfolgen (Kap. 2.4.1). Auch dafür sind SILP-Materialien vielversprechend, da mit Flüssigkeiten gefüllte poröse Partikel höhere Wärmeleitfähigkeiten aufweisen als mit Gas gefüllten Poren [252]. Krannich bewies zudem bereits die Oxidationsstabilität von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] gegenüber Sauerstoff/Luft [14], sodass Umgebungsluft prinzipiell als Regenerier- und/oder Kühlfluid zur Auswahl steht. Jedoch wäre außer in den kalten Monaten, in denen der Taupunkt  $TP$  der Umgebungsluft zirka den 5 °C aus der obigen Messung entspricht, eine Vortrocknung notwendig, um einen guten Regenerierungsgrad zu erzielen.

An dieser Stelle soll noch kurz die beobachtete Zyklenstabilität des SILP-Materials in den Festbettversuchen betrachtet werden. Für die Variationen der Betriebsparameter (Kap 5.3.3.4 bis 5.3.3.7) wurde überwiegend mit derselben Probe gearbeitet ( $m_{\text{Probe}} = 2,91$  g). Mit dieser Probe wurden im Rahmen der Untersuchungen etwa 50 vollständige Sorptions-Desorptions-Zyklen durchlaufen. Über den gesamten Zeitraum lieferte die Probe reproduzierbare Durchbruchprofile und Sättigungsbeladungen an Wasserdampf. Zudem zeigte das SILP-Material keine Sensitivität bzw. keinen Effekt, wenn eine Umströmung mit trockenem Stickstoff im Standby-Modus der Versuchsanlage über einen längeren Zeitraum erfolgte, wohingegen die reinen Kieselgele Dehydroxylierungsreaktionen zeigten (Kap. 2.2.3). Diese Kieselgelproben mussten dann zur Rehydroxylierung für mehrere Stunden mit feuchtem Stickstoff durchströmt werden, um wieder ihre anfänglichen Adsorptionskapazitäten zu erreichen. Diese chemische Stabilität der mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] imprägnierten Kieselgeloberflächen stellt einen weiteren Vorteil der SILPs dar.

Für eine Analyse der hydrothermalen Stabilität der geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], d.h. bei der Anwesenheit von gelöstem Wasser in der immobilisierten IL, wurden Versuche in der Thermo- waage mit H<sub>2</sub>O-Sättiger durchgeführt (Kap. 4.5). Zunächst wurde eine Probemenge des SILP-Materials aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 150 mit einer IL-Beladung von

0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> durch die Umströmung mit feuchtem Stickstoff bei einem definierten Wasserdampfpartialdruck von 9 hPa bei 35 °C vollständig beladen bzw. gesättigt. Anschließend sollte die Probe durch die Erhöhung der Temperatur zersetzt werden, um einen möglichen Effekt des in der IL gelösten Wassers auf das Zersetzungsverhalten der geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] zu untersuchen. Es stellte sich heraus, dass selbst mit der höchstmöglichen Heizrate von 20 K min<sup>-1</sup> das Wasser aus der IL so schnell desorbierte, dass kein Wasser mehr anwesend war, als die Zersetzung der IL begann. Die Versuchsbedingungen sind dann identisch mit denen von Heym [12], und der Einfluss einer Vorbeladung von Wasserdampf auf das Zersetzungsverhalten der immobilisierten IL ist folglich auszuschließen. Eine graphische Darstellung der Massenverlustrate und der Probenmasse der thermogravimetrischen Messung der Wasserdampfsorption und der Zersetzung der geträgerten IL bei der maximalen Heizrate von 20 K min<sup>-1</sup> ist im Anhang A.4 (Abbildung A4.12) gezeigt.

### 5.3.3.9 Optimaler Betriebspunkt

Wie bereits diskutiert, empfiehlt es sich für die sorptive Gastrocknung mit SILP-Materialien die Füllung des Trägerporensystems mit dem entstehenden IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch im gesättigten Zustand auf einen Wert von  $\alpha_{IL,H_2O} = 80\%$  zu begrenzen (Kap. 5.2.3). Hierdurch ergibt sich ein Sicherheitsspielraum gegen das „Auslaufverhalten“ dieser Materialien. Dieses Verhalten tritt ein, wenn im Laufe der Sorption das Volumen des binären IL/H<sub>2</sub>O-Gemisches, das durch die Aufnahme von Wasserdampf in der imprägnierten IL entsteht, das Volumen des Porensystems des Trägermaterials überschreitet. Gleichzeitig stellt der Zustand mit 80 % Porenfüllung den optimalen Betriebspunkt hinsichtlich der maximal zulässigen Beladungskapazität an Wasserdampf dar; eine Darstellung des korrelierenden vorteilhaften initialen Porenfüllgrads an der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 150 wurde bereits in Abbildung 5.22 gezeigt. Für die vielversprechende Kombination der geträgerten IL mit einer Beladung von 0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] auf Kieselgel 150 ( $\alpha_{IL} = 0,58$ ) entspricht dieser Betriebspunkt bei 25 °C einem Wasserdampfpartialdruck von etwa 14 mbar ( $\approx 11 \text{ g}_{H_2O} \text{ Nm}^{-3}$ ). Die Beladungskapazität (pro Kieselgelträgermasse) beträgt dann gemäß der volumetrischen Sorptionsisothermen 0,24 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> (bzw. 0,30 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>IL</sub><sup>-1</sup> mit Bezug auf die imprägnierte IL-Masse). Das übertrifft die für einen Zeolith 4A von Gorbach et al. bestimmte Kapazität von 0,20 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>Zeolith</sub><sup>-1</sup> um etwa 20 % bei 25 °C; auch volumetrisch betrachtet bleibt durch die nahezu gleiche Dichte (für den Kieselgelträger und den Zeolithen) die verbesserte Sorptionskapazität bestehen [278]. Um Einblick in die Kinetik der Wasserdampfsorption an diesem optimalen Betriebspunkt zu erhalten, wurde die Durchbruchskurve der Probe bei den oben genannten Betriebsparametern vermessen. Die experimentelle Durchbruchskurve sowie die aus der integralen Massenbilanz bestimmte Wasserdampfbeladung sind in Abbildung 5.39 dargestellt.

Es zeigt sich wieder, dass bei einem solch hohen Porenfüllgrad an flüssiger Phase die in den Festbettversuchen aufgenommene Wasserdampfbeladung bei Sättigung des SILP-Materials merklich von der aus der volumetrischen Sorptionsmessung abweicht (Abbildung 5.39, rechts). In der Festbettmessung zeigt das Probenmaterial bei 25 °C eine Sorptionskapazität für Wasserdampf von

ca.  $0,30 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  bzw. mit Bezug auf die imprägnierte IL-Masse von  $0,37 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{IL}}^{-1}$ . Dementsprechend liegt der Porenfüllgrad an flüssiger Phase (IL +  $\text{H}_2\text{O}$ ) bei Sättigung mit 85 % etwas über dem erwarteten Wert von 80 %. Es soll angemerkt werden, dass der Wert pro Masse an IL mit der von Askalany et al. (thermo-)gravimetrisch bestimmten Sorptionsisotherme von Wasserdampf in  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  bei  $25^\circ\text{C}$  übereinstimmt [90]. Das stärkt die Hypothese, dass thermogravimetrische Sorptionsmessverfahren die Bedingungen im Festbett am ehesten widerspiegeln. In den Festbettmessungen zeigt sich damit sogar eine um 50 % erhöhte Sorptionskapazität des SILP-Materials für Wasserdampf gegenüber eines herkömmlichen Zeolithen 4A.

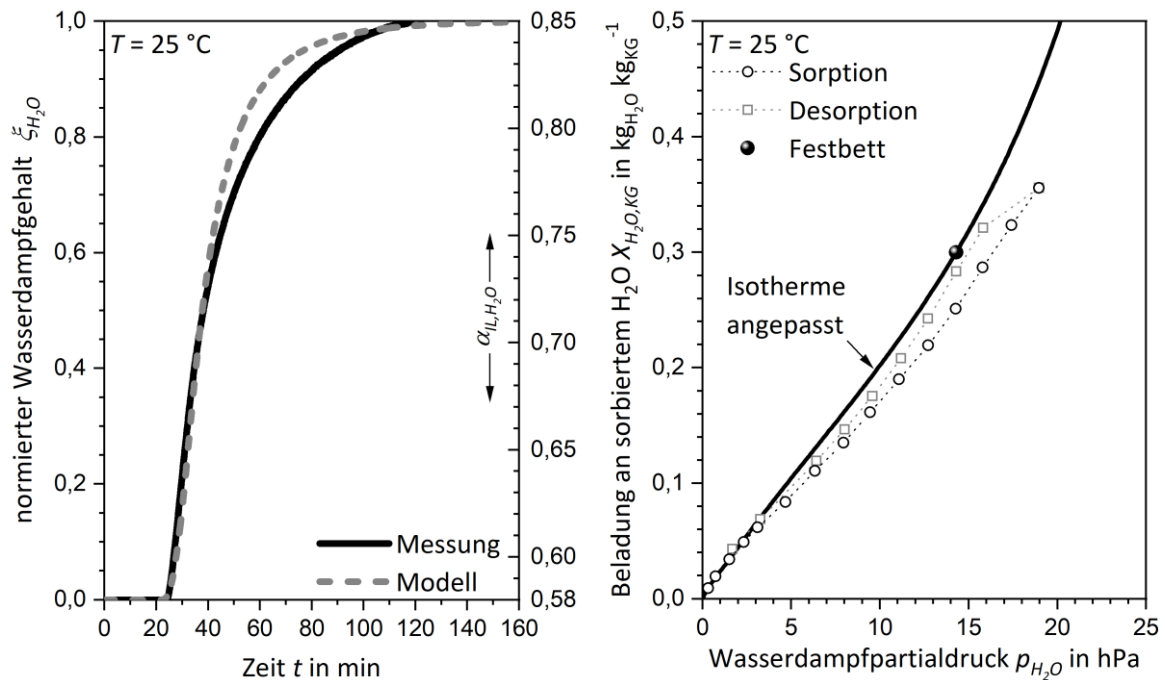


Abbildung 5.39: links: Gemessene und simulierte Durchbruchskurve für die Wasserdampfsorption der IL  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  geträgert auf Kieselgel 150 mit einer Beladung von  $\theta = 0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ . Zusätzlich ist der Verlauf des Porenfüllgrads an gesamter Flüssigphase (IL +  $\text{H}_2\text{O}$ )  $\alpha_{\text{IL,H}_2\text{O}}$  in den Poren aufgetragen. Die Versuchsparameter waren:  $m_{\text{Probe}} = 2,75 \text{ g}$ ,  $d_K = 10 \text{ mm}$ ,  $L_B \approx 5 \text{ cm}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O, ein}} = 14,3 \text{ hPa}$  ( $\approx 11 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Nm}^{-3}$ ),  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $u_L = 20 \text{ cm s}^{-1}$  (STP). Die kinetischen Modellparameter:  $k_{\text{LDF}, 0,80} = 0,02 \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_{\text{LDF}} = 0,07 \text{ s}^{-1}$ . rechts: Aus der integralen Massenbilanz bestimmte Sättigungbeladung an Wasserdampf pro Masse an Kieselgel ( $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) und die Isotherme aus der statisch-volumetrischen Sorptionsmessung. Zusätzlich ist die nach Gl. (5.25) korrigierte, d.h. auf die im Festbett aufgenommene Beladung angepasste Isotherme gezeigt.

Das Profil der gemessenen Durchbruchskurve erweist sich als stark unsymmetrisch und extrem konvex (Abbildung 5.39, links). Eine vergleichbare Form ist nach Wissen des Autors bis heute noch nicht publiziert worden, da insbesondere bei der Adsorption an Feststoffoberflächen meist symmetrische S-Kurven vorliegen. Die konvexe Form des SILP-Materials ergibt sich aus der Tatsache, dass dieses die hohe Sorptionskapazität der imprägnierten IL  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  und damit eine starke Triebkraft für die Sorption von Wasserdampf besitzt; der Stofftransport im Porensystem

der Partikel wird während des Sorptionsvorganges jedoch zunehmend (extrem) stark gehemmt. Dies ist zum einen auf die starke Veränderung der Hohlraumstruktur im porösen Kieselgelträger zurückzuführen: Das zunächst zu 58 % mit (trockener) IL gefüllte Porensystem wird bis zum Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes im Festbett zu 85 % mit einer Mischphase aus  $\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  gefüllt. Zum anderen ändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase in den Poren erheblich; das anfänglich trockene  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  im Porensystem verfügt nach der sorptiven Beladung mit  $\text{H}_2\text{O}$  (von  $0,37 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{L}}^{-1}$ ) über einen molaren Wasseranteil  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  von 0,81. Zur Modellierung wird für die mathematische Beschreibung der Sorptionsisotherme die abschnittsweise definierte Funktion gemäß Gl. (5.27) herangezogen (Kap. 5.3.3.6); die Freundlich-Parameter für das Probenmaterial bei  $25^\circ\text{C}$  sind in Tabelle 5.5 zu finden. Nach der Normierung der Isotherme mit Gl. (5.25) auf die tatsächlich vom Festbett aufgenommene Wasserdampfbeladung bei Sättigung ( $X_{\text{H}_2\text{O},\text{KG},\text{B}}(14,3 \text{ hPa}) = 0,30 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) stimmt die so erzielte Isotherme mit der aus den Daten von Askalany et al. berechneten Isotherme gut überein (Anhang A.4, Abbildung A4.13). Es zeigt sich, dass das Modell (gemäß Kap. 5.3.1) mit den aus Gl. (5.26) durch Anpassung an die Messdaten erzielten kinetischen Parametern ( $k_{\text{LDF},0,80} = 0,02 \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_{\text{LDF}} = 0,07 \text{ s}^{-1}$ ) noch eine gute Abbildung für den Verlauf der Durchbruchfront bis hin zu Wasserdampfpartialdrücken von etwa 7 hPa ( $\xi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$ ) ermöglicht. Für Werte darüber hinaus kommt es zu Ungenauigkeiten, was bedeutet, dass die Annahme eines linearen Abfalls des  $k_{\text{LDF}}$ -Koeffizienten hier zwar noch eine ordentliche Abschätzung, aber keine exakte Beschreibung mehr bietet (Abbildung 5.39, links). Auch für den optimalen Betriebspunkt des SILP-Materials sollte das Potenzial einer Regeneration des vollständig beladenen Festbettes durch eine bloße Temperaturerhöhung evaluiert werden. Die Messungen wurden analog zu denen, die in Kap. 5.3.3.8 beschrieben wurden, durchgeführt. Über den temperierten Außenmantel der Sorptionskolonne wurde das durchströmte (vollständig beladene) Festbett bei unverändertem Wasserdampfgehalt ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 14,3 \text{ hPa}$ ) und Volumenstrom ( $u_{\text{L}} = 20 \text{ cm s}^{-1}$  (STP)) auf  $105^\circ\text{C}$  erwärmt. Allein durch die Temperaturerhöhung ergibt sich eine praktisch vollständige Regeneration ( $\geq 98\%$ ); die noch im Bettmaterial verbleibende Wasserbeladung ist zu klein, um über das verwendete Verfahren exakt quantifiziert werden zu können. Das hohe Potenzial der SILP-Materialien für die Gastrocknung stellt sich in diesem Versuch durch die hohe Sorptionskapazität, der guten Regenerationsfähigkeit durch Temperaturwechsel (auf  $105^\circ\text{C}$ ) und einer adäquaten Kinetik eindrucksvoll heraus.



## 5.4 Simulation eines technischen Festbett-Sorptionsprozesses

Mit den erzielten Ergebnissen werden erste Auslegungsgrundlagen für die Gastrocknung im Festbett mit SILP-Materialien aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel bereitgestellt. Auf Basis der gewonnenen Daten soll nachfolgend exemplarisch eine Sorptionskolonne im industriellen Maßstab abgeschätzt werden. Die kinetischen Daten in dieser Arbeit wurden mit dem Trägergas Stickstoff bestimmt; die auf diese Weise gewonnenen Daten können als repräsentativ für Erdgas und dessen Austauschgase (gemäß DVGW G260) betrachtet werden. Dies begründet sich dadurch, dass der molekulare Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in Methan ( $0,29 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $35^\circ \text{C}$ ) dem von Wasserdampf in Stickstoff ( $0,26 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $35^\circ \text{C}$ ) nahezu gleichkommt [261]. Auch die errechnete mittlere freie Weglänge der H<sub>2</sub>O-Moleküle in Methan (51 nm bei  $35^\circ \text{C}$ ) und in Stickstoff (55 nm bei  $35^\circ \text{C}$ ) zeigen eine gute Übereinstimmung [279], sodass von einem vergleichbaren Einfluss der Knudsen-Diffusion in den Poren ausgegangen werden kann. Diffusive Vorgänge in der geträgerten IL sind von der Beschaffenheit des Trägergases unabhängig.

Der klassische Adsorptionsprozess im Festbett besitzt besonders für kleine und mittlere (Gas-)Durchsätze ein hohes wirtschaftliches Potenzial für eine Gastrocknung (Kap. 2.4). Daher werden für die Simulation die Abmessungen einer mittleren Anlagengröße gewählt, d.h. es wird von einer Länge des Festbettes  $L_B$  von 5 m und einem Durchmesser  $d_K$  von 1 m ausgegangen. Hinsichtlich der Partikelgröße erscheinen kleinere Durchmesser zunächst vorteilhaft, da kurze Diffusionswege eine schmale Massentransferzone (MTZ) bewirken. Jedoch stellt der Druckverlust den überwiegenden Anteil der Betriebskosten dar [20]. In der Praxis erfordert es vom Projektierungsingenieur eine genaue Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der (jeweiligen) Trocknungsaufgabe; hier wird ein für industrielle Anwendungen typischer Durchmesser für kugelförmige Partikel von 3 mm gewählt. Die Bettporosität  $\varepsilon_B$  wird gemäß einer losen Kugelschüttung zu 0,4 gesetzt. In Kap. 5.3.3.5 konnte gezeigt werden, dass für technisch relevante Leerrohrgeschwindigkeiten ( $> 0,1 \text{ m s}^{-1}$ ) die äußere Filmdiffusion keine Rolle mehr spielt und die erzielten kinetischen Daten eine gute Beschreibung des intrapartikulären Stofftransports liefern. Demzufolge wird für die Leerrohrgeschwindigkeit  $u_L$  ebenfalls ein für industrielle Anwendungen typischer Wert von  $0,3 \text{ m s}^{-1}$  (bei Betriebstemperatur) gewählt. Eine Betrachtung des Einflusses axialer Dispersion (gemäß VDI-Wärmeatlas) findet sich im Anhang A.5; die Betrachtung zeigt, dass für die gewählten Betriebsbedingungen die axiale Dispersion keinen Einfluss auf die Form der simulierten Durchbruchkurven ausübt ( $D_{ax} \approx 0$ ). Hinsichtlich der weiteren Betriebsparameter sollen im Folgenden zwei realistische Szenarien beleuchtet werden:

In einem ersten Szenario für die Sorptionskolonne betragen der Eingangspartialdruck an Wasserdampf 9 hPa bzw. die eintretende absolute Feuchte etwa  $7 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Nm}^{-3}$  ( $TP = 5,5^\circ \text{C}$ ) sowie die Betriebstemperatur  $35^\circ \text{C}$ . Diese Ausgangsparameter treten bei der Kondensationstrocknung durch den Einsatz von Gaskühlern mit Kaltwassersatz auf; dabei können mit dem Kondensat auch höhere Kohlenwasserstoffe abgeschieden werden (Erdgaskondensat). Es folgt eine Nacherwärmung (auf  $35^\circ \text{C}$ ), um eine Kondensation des verbleibenden Dampfgehalts in den nachfolgenden Anlagenteilen zu vermeiden. In einem nächsten Schritt soll dann die (Fein-)Trocknung im Festbett

durchgeführt werden. Die Leerrohrgeschwindigkeit von  $0,3 \text{ m s}^{-1}$  bei  $35 \text{ °C}$  mit einem Kolonnen-durchmesser von  $1 \text{ m}$  ermöglicht einen Durchsatz von ca.  $750 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  (STP). Bis zum Auftreten des Durchbruches werden dann pro Stunde etwa  $5,3 \text{ kg}$  an Wasser aus dem Gasstrom abgeschieden. Als Referenzmaterial wird das Kieselgel 60 herangezogen, da es durch die hohe Oberfläche die meisten Hydroxylgruppen (Tabelle 5.1) und somit die höchste Wasserdampfsorptionskapazität besitzt; folglich stellt es eine typische Adsorbenswahl für diese Trocknungsaufgabe dar. Aus den in dieser Arbeit hergestellten SILP-Materialien hat sich die Kombination der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit einer IL-Beladung von  $0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  (IL-Porenfüllgrad  $\approx 59 \%$ ) auf dem Kieselgel 150 als vielversprechend erwiesen und wird für die Simulation ausgewählt. Die Simulation erfolgt nach dem beschriebenen Vorgehen der isothermen Durchbruchkurvenmodellierung in Kap. 5.3.1; die physikalischen und strukturellen Charakteristika der reinen (unbeschichteten) Kieselgele finden sich in Tabelle 5.1. Für beide Materialien wird die Freundlich-Isotherme gemäß Gl. (2.7) angewendet; deren Parameter für  $35 \text{ °C}$  sind im Anhang A.4 Tabelle A4.1 für das SILP-Material und in Tabelle A4.2 für das Kieselgel 60 gegeben. Mit Gl. (5.25) werden die Isothermen auf die tatsächlich im Festbett aufgenommenen Sättigungsbeladungen an Wasserdampf normiert (Kap. 5.3.3.2 und Kap. 5.3.3.4). Für die Kinetik der Wasserdampfsorption werden die aus der Anpassung der Messdaten mit Gl. (5.26) gewonnenen Parameter verwendet; diese sind für das reine (unbeschichtete) Kieselgel 60 in Tabelle 5.8 und für das SILP-Material in Kap. 5.3.3.4 bzw. Kap. 5.3.3.5 ( $k_{LDF,0,80} = 0,032$ ,  $\beta_{LDF} = 0,28$ ) zu finden. Über den Ansatz von Glueckauf (Gl. (5.16)) können die kinetischen Daten des intrapartikulären Stofftransports vom (mittleren) Partikeldurchmesser in den Festbettversuchen ( $0,35 \text{ mm}$ ) auf den Durchmesser ( $3 \text{ mm}$ ) der industriell eingesetzten Partikel extrapoliert werden ( $k_{LDF} \sim d_{\text{Par}}^{-2}$ ). Die für das beschriebene Szenario einer Sorptionskolonne im technischen Maßstabe erhaltenen Durchbruchkurven mit Kieselgel 60 und dem SILP-Material ( $\theta = 0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  auf KG 150) sind in Abbildung 5.40 gezeigt.

Wie in den Untersuchungen der Wasserdampfsorptionsisothermen (Kap. 5.2.3) und mit den Festbettversuchen dargelegt wurde (Kap. 5.3.3), zeigt, wie auch der Abbildung 5.40 zu entnehmen ist, die geträgerte IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] als Festbettmaterial im gesättigten Zustand ein deutlich höheres Sorptionsvermögen für Wasserdampf ( $X_{\text{H}_2\text{O},\text{KG},B} = 0,104 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) als das reine Kieselgel 60 ( $X_{\text{H}_2\text{O},\text{KG},B} = 0,034 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ). Dadurch kommt es für das mit IL beschichtete Kieselgel zu einem erheblich späteren Zeitpunkt des Durchbruches. Die mittlere Frontwanderungsgeschwindigkeit  $u_f$  ( $\xi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$ ) beträgt dann ca.  $37,5 \text{ cm h}^{-1}$  für das (unbeschichtete) Kieselgel 60 und halbiert sich zu ca.  $18,0 \text{ cm h}^{-1}$  für das SILP-Material. Im Vergleich zum reinen Kieselgel 60 verfügt das SILP-Material über einen langsameren intrapartikulären Stofftransport (Kap. 5.3), wodurch es zu einer deutlich breiteren Massentransferzone (MTZ) und einer größeren ungenutzten Bettlänge kommt (LUB). Das SILP-Material zeigt das konvexe Profil der Durchbruchskurve, das für diese Materialien in den Versuchen im Festbett auftrat. Dieses Profil ist auf die zunehmende Stofftransporthemmung im Porensystem des Trägermaterials zurückzuführen; das anfänglich zu ca.  $59 \%$  (bei  $35 \text{ °C}$ ) mit trockener IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] gefüllte Porensystem des Kieselgel 150 ist im Sättigungszustand ( $\xi_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ) dann zu etwa  $68 \%$  mit einem binären IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch gefüllt. Auch die Zusammen-

setzung der flüssigen Phase in den Poren verändert sich signifikant; der molare Wasseranteil steigt (von  $x_{H_2O} = 0$ ) auf etwa 0,6 im Sättigungszustand mit Wasserdampf. Die deutlich abnehmende Sorptionsrate bei Annäherung an den Sättigungszustand konnte auch in den kinetischen Untersuchungen an einem beschichteten Einzelkorn beobachtet werden (Kap. 5.3.2).

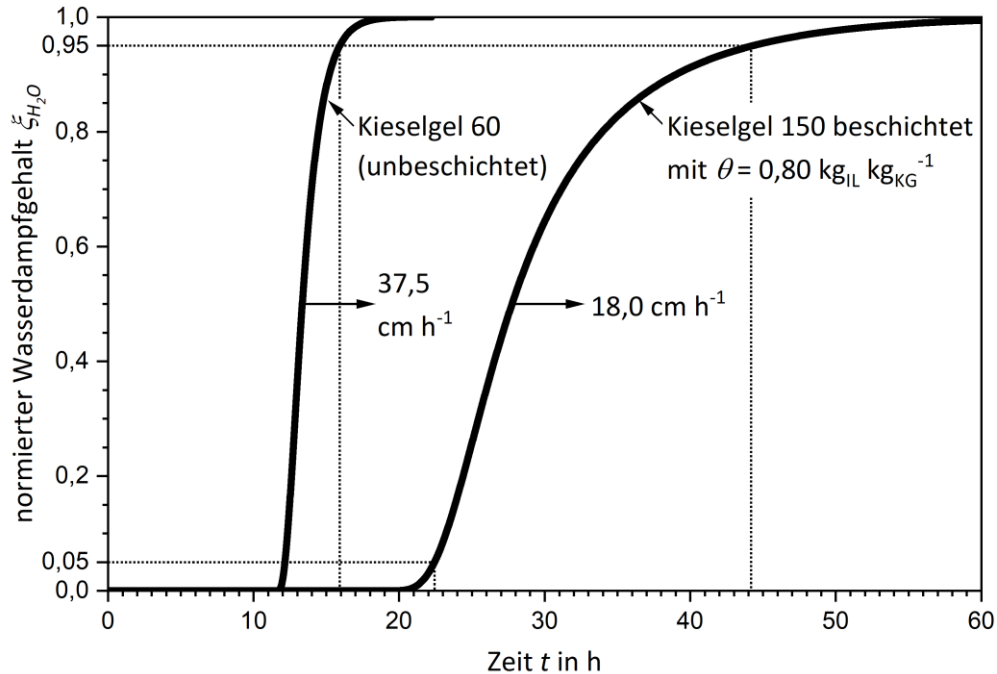


Abbildung 5.40: Simulierte Durchbruchkurven einer Sorptionskolonne im technischen Maßstab mit reinem (unbeschichtetem) Kieselgel 60 und der geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit einer IL-Beladung von 0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> auf Kieselgel 150 bei einer Temperatur von 35 °C. Die weiteren Betriebsparameter sind:  $L_B = 5$  m;  $p_{H_2O,ein} = 9$  hPa bzw.  $c_{m,H_2O,ein} \approx 7$  g<sub>H<sub>2</sub>O</sub> Nm<sup>-3</sup>;  $u_L = 0,3$  m s<sup>-1</sup> bei 35 °C ( $\dot{V} = 750$  Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> (STP)).

Für einen Vergleich der Zeiten werden häufig Referenzpunkte bei 5 % ( $\xi_{H_2O} = 0,05$ ) und 95 % ( $\xi_{H_2O} = 0,95$ ) des Eingangsgehaltes herangezogen, da sich diese außerhalb des asymptotischen Anfangs- und Endbereich befinden [270]. Nimmt man an, dass beim Erreichen von 5 % des Eingangswasserdampfgehaltes am Kolonnenausgang von der Trocknung zur Regeneration umgeschaltet wird, dann wird in einem Trocknungsintervall im Vergleich zum reinen Kieselgel 60 (12,2 h, 9150 Nm<sup>3</sup>) mit dem SILP-Material (22,4 h, 16800 Nm<sup>3</sup>) eine um mehr als 80 % größere Gasmenge getrocknet. Die Höhe der Massentransferzone HTZ ( $= u_f \cdot (t_{95\%} - t_{5\%})$ ) beträgt dann für das (unbeschichtete) Kieselgel 60 ca. 1,4 m und für die geträgerte IL ca. 3,9 m. Die Bestimmung der Länge des ungenutzten Bettes LUB ( $= u_f \cdot (t_{95\%} - t_{50\%})$ ) ergibt für das (reine) Kieselgel 60 einen Wert von ca. 1 m und für das SILP-Material einen Wert von ca. 3 m. Das zeigt, dass durch die langsame Beladung des SILP-Materials ein höherer Anteil des Festbettes nicht vollständig beladen wird; jedoch überwiegt das stark erhöhte Sorptionsvermögen für Wasserdampf, um eine bessere Trennleistung zu erzielen. Zusätzlich zum verbesserten Sorptionsvermögen stellt die sehr gute Regenerierbarkeit des SILP-Materials durch Erhöhung der Temperatur einen weiteren bedeutenden Vorteil da. Dies ist durch die starke Temperatursensitivität des Sorptionsvermögens

der imprägnierten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bedingt (Kap. 5.2.2). In Kap. 5.3.3.8 wurde demonstriert, dass bei einem Wasserdampfpartialdruck von 9 hPa allein durch die Erhöhung der Temperatur auf 90 °C (ohne eine zusätzliche Herabsenkung des Partialdrucks) bereits etwa 93 % der sorbierten Wasserdampfbeladung wieder freigesetzt werden. Damit kann eine effiziente Regeneration des SILP-Materials bereits durch die Bereitstellung von Wärme im Niedertemperaturbereich z.B. durch industrielle Abwärme erfolgen. Wie in Kap. 5.2.2 für die Wasserdampfabsorption in reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] gezeigt wurde, ist eine weitere Steigerung des Regenerationsgrades durch eine zusätzliche Absenkung des Feuchtegehaltes bzw. des Wasserdampfpartialdruckes zu erreichen.

In einem zweiten Szenario soll das SILP-Material aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit einer IL-Beladung von 0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> auf Kieselgel 150 in ihrem „optimalen“ Betriebspunkt für die Wasserdampfsorption betrieben werden (Kap. 5.3.3.9); als Referenz wird das reine Trägermaterial (KG 150) verwendet. Die Sorptionskolonne wird bei einer Temperatur von 25 °C und einem Eingangswasserdampfgehalt von etwa 11 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub> Nm<sup>-3</sup> bzw. einem Eingangswasserdampfpartialdruck von 14,3 hPa ( $TP = 12,3$  °C) bei ansonst unveränderten (oben genannten) Parametern betrieben. Diese Ausgangsparameter können mit einer vorgeschalteten luft- oder wassergekühlten Kondensationstrocknung erzielt werden. Eine anschließende Trocknung im Festbett bei 25 °C bzw. RT ist exemplarisch für die Trocknung von Instrumentenluft oder einer Getriebebelüftung. Für den vorliegenden Betriebspunkt konnte in Kap. 5.3.3.9 gezeigt werden, dass die in den Festbettversuchen erzielte Wasserdampfbeladung (pro Masse an Kieselgel)  $X_{H_2O,KG,B}$  von 0,3 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> die eines Zeolithen 4A (ca. 0,2 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>Zeolith</sub><sup>-1</sup>) übertrifft. Das anfänglich zu etwa 58 % mit (trockener) IL beschichtete Porensystem des SILP-Materials ist dann bei Sättigung zu 85 % mit einem IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch gefüllt. Die flüssige Mischphase in den Poren besitzt dann einen molaren Wasseranteil von ca. 0,81 (Kap. 5.3.3.9). Hinsichtlich der Wasserdampfsorptionsisothermen werden für das reine Kieselgel 150 die Freundlich-Parameter in Tabelle 5.5 herangezogen und für das SILP-Material wird die Isotherme gemäß Kap. 5.3.3.9 verwendet; die gute Übereinstimmung der Isothermen mit den Messdaten aus der Sorptionsanalyse wird im Anhang A.5 (Abbildung A5.2) gezeigt. Für das SILP-Material wird die Isotherme mit Gl. (5.25) auf die tatsächliche in den Festbettversuchen gemessene Sättigungsbeladung normiert ( $X_{H_2O,KG,B}(14,3 \text{ hPa}) = 0,30 \text{ kg}_{H_2O} \text{ kg}_{KG}^{-1}$ ). Hinsichtlich der Kinetik zeigte für das reine Kieselgel 150 die Beschreibung des Stofftransports mit den Gleichungen (5.16) bis (5.20) eine gute Anwendbarkeit und wird hier ebenfalls angewendet. Für das SILP-Material erfolgt die Beschreibung der Kinetik mit Gl. (5.26) und den angepassten kinetischen Parametern aus der Untersuchung dieses Betriebspunktes in Kap. 5.3.3.9 ( $k_{LDF,0,80} = 0,02 \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_{LDF} = 0,07 \text{ s}^{-1}$ ). Die Extrapolation der kinetischen Daten auf den Partikeldurchmesser von 3 mm erfolgt analog zum ersten Szenario mit Hilfe des Ansatzes von Gluckauf (Gl. (5.16)). Die simulierten Durchbruchkurven für das beschriebene Szenario einer Sorptionskolonne in technischem Maßstabe mit Kieselgel 150 als Referenz und dem SILP-Material ( $\theta = 0,80 \text{ kg}_{IL} \text{ kg}_{KG}^{-1}$  auf KG 150) sind in Abbildung 5.41 gezeigt.

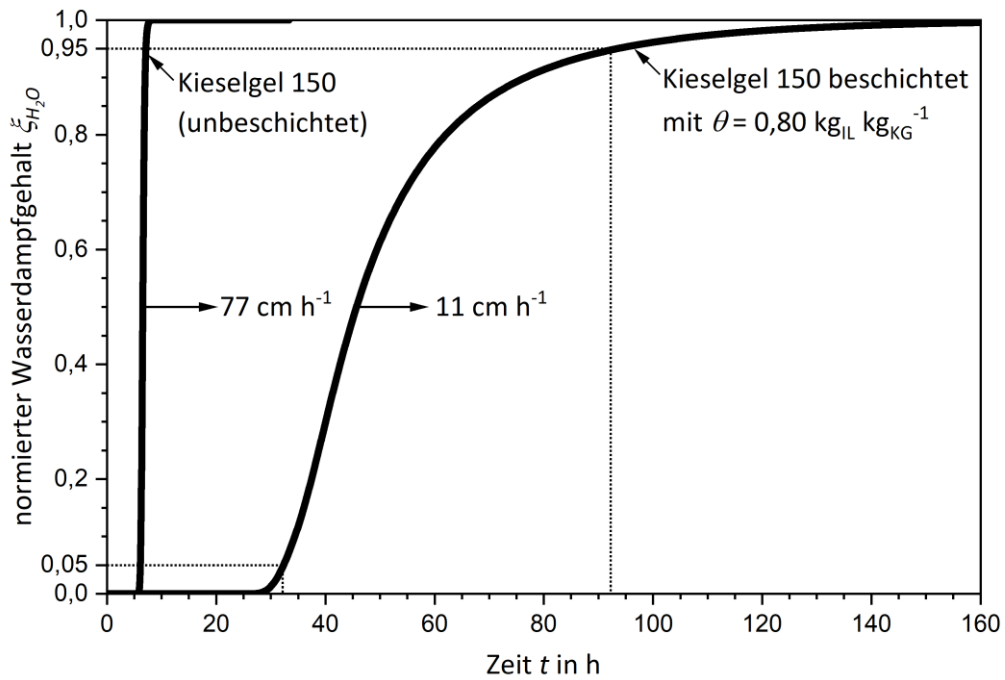


Abbildung 5.41: Simulierte Durchbruchkurven einer Sorptionskolonne im technischen Maßstab mit reinem (unbeschichtetem) Kieselgel 150 und der geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit einer IL-Beladung von 0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> auf Kieselgel 150 bei einer Temperatur von 25 °C. Die weiteren Betriebsparameter sind:  $L_B = 5$  m;  $p_{H_2O,ein} = 14,3$  hPa bzw.  $c_{m,H_2O,ein} \approx 11$  g<sub>H<sub>2</sub>O</sub> Nm<sup>-3</sup>;  $u_L = 0,3$  m s<sup>-1</sup> bei 25 °C ( $\dot{V} = 777$  Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>).

In Übereinstimmung mit den Beladungskapazitäten an Wasserdampf im Gleichgewicht aus den Versuchen im Festbett ereignet sich der Durchbruch (bei  $\xi_{H_2O} = 0,5$ ) für das SILP-Material ( $X_{H_2O,KG,B} = 0,3$  kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>, 6,5 h) über siebenmal später als für das reine Trägermaterial Kieselgel 150 ( $X_{H_2O,KG,B} = 0,04$  kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>, 46 h); die mittleren Frontwanderingeschwindigkeiten ergeben sich dann zu 77 cm h<sup>-1</sup> für das unbeschichtete Kieselgel 150 und zu 11 cm h<sup>-1</sup> für das SILP-Material. Wählt man wieder einen Wert von 5 % des Eingangsgehaltes als Umschaltzeitpunkt für die Regeneration des Festbettes, dann kann mit dem SILP-Material (32,3 h, 25100 Nm<sup>3</sup>) um einen Faktor fünf mehr Gasvolumen getrocknet werden als mit dem reinen Kieselgel 150 (6,1 h, 4740 Nm<sup>3</sup>). Bis zum Durchbruch werden mit dem SILP-Material bei den vorliegenden Bedingungen pro Stunde etwa 8,5 kg an Wasserdampf aus dem Gasstrom abgeschieden. Das unbeschichtete Kieselgel 150 verfügt durch die großen Poren und der geringen sorbierten Menge über einen schnellen Stofftransport, d.h. einer schmalen Massentransferzone. Das SILP-Material zeigt das bereits in den Versuchen (Kap. 5.3.3.9) beobachtete extrem konvexe Durchbruchprofil, das wieder auf die stark zunehmende intrapartikuläre Stofftransporthemmung während der Wasserdampfsorption zurückzuführen ist; eine derartige Form tritt bei den konventionellen (Feststoff-)Adsorbenzien in der Regel nicht auf. Die Höhe der Massentransportzone beträgt für das Kieselgel 150 etwa 0,8 m und für das SILP-Material rechnerisch 6,7 m, was die betrachtete Festbettlänge von 5 m übersteigt. Das bedeutet, dass das gesamte Bettmaterial nur teilweise beladen wird. Dies ist dadurch bedingt, dass beim SILP-Material die letzten 5 % bis zur vollständigen Sätti-

gung (von 95 % bis 100 %) extrem langsam ablaufen und länger benötigen als die 95 % zuvor (Abbildung 5.41). Das ist durch die bereits genannten starken Veränderungen im Porensystem des Trägermaterials bedingt. Selbstkritisch soll angemerkt werden, dass das zweite Szenario einen spekulativeren Charakter besitzt als das Erste; es zeigte sich in Kap. 5.3.3.9, dass mit dem beschriebenen Vorgehen für diesen Betriebspunkt keine vollkommen exakte Abbildung des Durchbruchprofils des SILP-Materials mehr gelingt, was Unsicherheiten der simulierten Durchbruchskurve bedingt.

In Kap. 5.3.3.9 wurde für diesen Betriebspunkt (25 °C, 14,3 hPa bzw. 11 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub> Nm<sup>-3</sup>) auch demonstriert, dass mit einer Erhöhung der Temperatur auf 105 °C die SILP-Probe fast vollständig regeneriert werden kann (Regenerationsgrad ≥ 98 %). Dabei blieb der eingehende Wasserdampfgehalt unverändert; durch dessen Absenkung könnte der Regenerationsgrad weiter erhöht oder die erforderliche Regenerationstemperatur herabgesetzt werden.

Die hier betrachteten Szenarien umreisen die Bearbeitung einer industriellen Trocknungsaufgabe nur skizzenhaft. Die Aufgabe des Ingenieurs in der Praxis wäre eine vollumfänglichere Betrachtung der spezifischen Trocknungsaufgabe für eine ökonomische Bewertung. Zum einen unterscheiden sich die Rohgase erheblich; auch bei Erdgas ist dessen Zusammensetzung und somit eine Prozesskette zur Aufbereitung stark von der jeweiligen Lagerstätte abhängig [212]. Zum anderen muss der Trocknungsprozess sinnvoll in das übergeordnete Konzept der Gesamtanlage integriert werden.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

### Hintergrund und Ziel dieser Arbeit

Die Stoffklasse der ionischen Flüssigkeiten (ILs, Salze mit Schmelzpunkt unter 100 °C) zeigt ein hohes Potential für den Einsatz als Lösungsmittel in der thermischen Stofftrennung. Ein Motiv für das starke Interesse ist der meist sehr geringe Dampfdruck von ILs, sodass in Trennprozessen Verdunstungsverluste (des wertvollen Lösungsmittels) und Produktverunreinigungen vermieden werden. Darüber hinaus kann durch die chemische Zusammensetzung einer IL die Affinität zur abzutrennenden Substanz eingestellt werden, was die Selektivität erhöht und eine große Bandbreite an lösbaren Stoffen ermöglicht.

Jedoch weisen ILs meist höhere Anschaffungskosten auf als industriell etablierte Lösungsmittel. Zusätzlich führen die hohen Viskositäten zahlreicher ILs zu großen erforderlichen Pumpleistungen und einem langsamen Stofftransport gelöster Moleküle. Dies hat sowohl technische als auch ökonomische Limitierungen des Einsatzes von reinen ILs in Absorptionsprozessen (Gaswäschen) zur Folge.

Gegenwärtig gewinnen zunehmend geträgerte ionische Flüssigkeiten für die Stofftrennung an Bedeutung. Dabei kommt es durch die Immobilisierung der IL in nanoskaligen Schichten auf der Oberfläche eines porösen Trägers zu einem verbesserten Stoffübergang und einer effektiven Ausnutzung der (teuren) IL. Zudem verhalten sich diese sogenannten SILPs (supported ionic liquid phases) wie Feststoffe und können in Festbettverfahren (gemäß eines Adsorptionsprozesses) verwendet werden.

Die Trocknung von Gasströmen z.B. von Erdgas ist ein wichtiges industrielles Trennverfahren, um einen sicheren Betrieb von verfahrenstechnischen Anlagen, Pipelines und katalytischen Prozessen zu gewährleisten. Viele ILs besitzen einen hygroskopischen Charakter, sodass sie große Mengen an Wasser aufnehmen können und für einen Einsatz in der Gastrocknung infrage kommen. SILP-Materialien stellen eine Alternative zu konventionellen Adsorbentien wie Kieselgel, Zeolithe oder Aluminiumoxid dar.

Im Arbeitskreis Jess (*Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik*, Universität Bayreuth) konnte durch Untersuchungen bereits gezeigt werden, dass die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethansulfonat [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] vielversprechende Eigenschaften für eine Anwendung in der Gastrocknung aufweist. Allerdings unterliegt auch [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] den Limitierungen des Einsatzes reiner ILs, erscheint allerdings als vielversprechend für die SILP-Technologie. Geträgerte ionische Flüssigkeiten sind seit Jahren Gegenstand der Forschung im Bereich der Katalyse, ihre Verwendung als Sorbentien ist jedoch verhältnismäßig neu. Hinsichtlich ihrer strukturellen und sorptiven Eigenschaften liegt bis dato nur eine begrenzte Anzahl an Untersuchungen vor. Auch im Hinblick auf ihr Verhalten im durchströmten Festbett war nur sehr wenig bekannt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, das Stoffsystem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] immobilisiert auf Kieselgel für den Einsatz in der sorptiven Gastrocknung zu charakterisieren. Zu diesem Zweck wurde

das strukturelle Verhalten sowie die Thermodynamik und die Kinetik der Sorption von Wasserdampf untersucht, um erste Auslegungsgrundlagen für den Einsatz im Festbettverfahren bereitzustellen. Anhand der Ergebnisse wurde eine vorteilhafte Kombination aus imprägnierter Menge an IL und Trägerstruktur ausgewählt. Es wurde ein Modell erarbeitet, das das Verhalten der geträgerten IL in einer Festbettkolonne beschreibt. Abschließend wurde anhand des Modells das Verhalten einer Sorptionskolonne im technischen Maßstab simuliert.

### Umfang der Untersuchungen

Der Umfang der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit gliedert sich in vier Teile:

- Der erste Teil charakterisiert die physikalischen und strukturellen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien (Kieselgel und [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]) sowie der hergestellten Proben der auf Kieselgel geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]. Es wurden drei mesoporöse Kieselgele mit nahezu gleicher Oberflächenbeschaffenheit aber verschiedenen Porenstrukturen mit einer Variation an IL-Massenbeladungen ( $\text{kg}_{\text{IL}} \text{kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) beschichtet, um den Einfluss unterschiedlicher räumlicher Verteilungen (bzw. Schichtdicken) der IL in den Poren zu untersuchen. Ausgehend von den gemessenen Stoffdaten der (unbeschichteten) Kieselgele und von reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] wurde die Bestimmung der strukturellen Charakteristika der SILP-Materialien aus den Reinstoffdaten ihrer Bestandteile geprüft.
- Der zweite Teil beschäftigt sich mit den Wasserdampfsorptionsisothermen, d.h. der Thermodynamik der Sorption von Wasserdampf der reinen Ausgangsstoffe (Kieselgel und [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]) sowie der bereits im ersten Teil eingesetzten geträgerten Systeme. Die Sorptionsisothermen wurden bei für die Gastrocknung relevanten Temperaturen bestimmt und es wurde analysiert, auf welche Art und in welchem Umfang die einzelnen Komponenten die Wasserdampfsorption beeinflussen. Zudem wurden für die (reinen) Ausgangsmaterialien und für eine geträgerte Probe der Einfluss der Temperatur auf das Sorptionsvermögen erforscht. Analog zur strukturellen Charakterisierung im ersten Teil wurde auch hier die Bestimmung bzw. die Vorhersage der Wasserdampfsorptionsisothermen der SILP-Materialien aus den sorptiven Eigenschaften ihrer (reinen) Bestandteile untersucht.
- Im dritten Teil wurde auf Basis der in den ersten beiden Teilen gewonnenen Ergebnisse ein Modell für die Beschreibung der Wasserdampfsorption der auf Kieselgel geträgerten ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] im Festbett erarbeitet.

Im Rahmen der Untersuchung des Wasserdampfsorptionsverhaltens eines einzelnen porösen (Kieselgel-)Partikels im reinen (unbeschichteten) Zustand und im mit IL beschichteten Zustand wurde die Gültigkeit des Modells bzw. des gewählten Sorptionsterms geprüft. Die Kinetik der Wasserdampfsorption wurde in verfahrenstechnischen Untersuchungen durch die Analyse der experimentell bestimmten Durchbruchkurven untersucht. Für ausgewählte Versuchsparameter wurden sowohl die reinen (unbeschichteten) Trägermaterialien als Referenz sowie die hergestellten geträgerten Systeme aus [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] auf den drei (verschiedenen) Kieselgelen vermessen. Für eine bis dahin vielversprechende Kombination aus IL-Beladung und Trägermaterial wurde anschließend eine Variation der



Betriebsparameter Gesamtdruck, Bettlänge, Leerrohrgeschwindigkeit (bzw. Volumenstrom), Eingangswasserdampfgehalt und Temperatur durchgeführt. Die Durchbruchskurven wurden dabei (nach Möglichkeit) mit dem Modell abgebildet. Durch Abgleich und Anpassung des numerischen Modells mit den Messdaten wurde ein Einblick in die Sorptionskinetik von Wasserdampf der SILP-Materialien aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel in einem weiten Bereich an Betriebsparametern erhalten. Zusätzlich wurde eine Analyse der Regenerierfähigkeit des SILP-Materials durch Temperaturerhöhung durchgeführt.

- Abschließend wurde im vierten Teil der Arbeit mit den erzielten Ergebnissen eine Festbettkolonne zur Gastrocknung im technischen Maßstab sowohl mit reinem Kieselgel als auch mit dem vorteilhaften SILP-System simuliert, um eine Aussage über die Eignung und den möglichen Mehrwert des Einsatzes von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel treffen zu können.

### Wesentliche Ergebnisse

Die Untersuchungen führen zu folgenden Ergebnissen und Schlussfolgerungen des Verhaltens der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel für einen Einsatz in der Gastrocknung:

#### *Physikalische Eigenschaften und Struktur*

Die imprägnierte IL verteilt sich (makroskopisch) gleichmäßig über die porösen Trägermaterialien. Die IL-Moleküle in der Kontaktschicht wechselwirken signifikant mit der Trägeroberfläche, sodass die erste Schicht der immobilisierten ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] eine höhere Dichte aufweist als die reine (ungeträgerte) IL. Für Multilagen an IL wird mit der Analyse einer N<sub>2</sub>-Physisorptionsisotherme (bei -196 °C) eine Art Momentaufnahme der Struktur eines SILP-Materials bei Raumtemperatur erhalten. Eine Erfassung der BET-Oberfläche der SILP-Proben ist durch die geringen  $C_{BET}$ -Werte ( $< 50$ ) nicht ohne weiteres möglich, da durch die Belegung der Oberfläche mit IL der konventionell festgelegte planare Platzbedarf eines Stickstoffmoleküls (0,162 nm<sup>2</sup>) nicht mehr herangezogen werden kann. Hinsichtlich der räumlichen Verteilung der IL zeigte sich, dass es mit steigender IL-Menge zunächst zu einem gleichmäßigen Aufbau einer Monolagenbelegung kommt. Für Mengen an IL, die über die Bildung einer Monolage auf der Trägeroberfläche hinausgehen, gibt es jedoch eine größere Affinität für die sukzessive Füllung der kleinsten Poren als für einen weiteren gleichmäßigen Aufbau von IL-Multilagen. Die gemessenen Werte der Porosität der SILP-Partikel stimmen mit guter Genauigkeit mit den aus den Reinstoffdaten der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und der Kieselgele berechneten Erwartungswerten überein. Folglich kann eine einfache Korrelation, die die Füllung der Poren mit IL in Bulk-Zustand (bzw. mit Bulk-Dichte) berücksichtigt, für die Berechnung der Partikelporosität von SILP-Materialien herangezogen werden. Die thermische Volumenausdehnung besitzt dabei nur einen geringen, vernachlässigbaren Einfluss.

### *Sorptionsgleichgewichte von Wasserdampf (IL, Träger, SILP)*

Die Sorptionsisothermen von Wasserdampf in der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] können mit hoher Genauigkeit mit der Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB-)Isotherme abgebildet werden. Bereits für geringe anliegende Wasserdampfpartialdrücke kommt es zu hohen molaren Wasseranteilen in der IL, sodass ein linearer Henry-Bereich auf sehr niedrige Partialdrücke ( $< 0,5$  hPa, d.h. für  $25^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}} < 0,016 p_{\text{H}_2\text{O}}^0$ ) begrenzt ist. Im Vergleich zum Kieselgel 90 zeigt die IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] über dem gesamten (untersuchten) Partialdruckbereich ein höheres Sorptionsvermögen. Es zeigt sich auch eine sehr starke Temperatursensitivität des Wasserdampfsorptionsvermögens der (reinen) IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], sodass eine gute Eignung für die Regeneration bzw. der Desorption mit dem Temperaturwechselverfahren vorliegt. Die Sorptionsisothermen der SILP-Materialien stellen eine Überlagerung der Sorptionseigenschaften des (mesoporösen) Trägermaterials und der imprägnierten IL-Menge dar. Dabei kann das Sorptionsverhalten der SILPs in drei Regime unterteilt werden.

- (1) Zunächst findet die Aufnahme von Wasserdampf ausschließlich durch Absorption in der geträgerten IL statt.
- (2) Für höhere Partialdrücke an Wasserdampf kommt es durch das Auftreten von Kapillarkondensation zu einer Hysterese. Die Charakteristika der Hysterese sind abhängig von der Struktur des Trägermaterials und der anfänglichen Vorfüllung mit IL.
- (3) Kommt es zu einer vollständigen Füllung des Trägerporensystems mit dem binären IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch, dehnt sich das Gemisch bei einer weiteren Sorption von Wasserdampf (unerwünschterweise) in das Zwischenpartikelvolumen aus. Das SILP-Material erscheint zunächst glasig und klebrig; mit einer weiteren Aufnahme von Wasserdampf liegt es dann als grobe Suspension von Kieselgelpartikeln in einer IL/H<sub>2</sub>O-Lösung vor. Ein solcher Betriebspunkt besitzt aber keine praktische Relevanz.

Der Gesamtporenfüllgrad (an IL und H<sub>2</sub>O) eines SILP-Materials kann aus der Bulk-Dichte des binären IL/H<sub>2</sub>O-Gemisches berechnet werden; der erlaubte Partialdruckbereich für Wasserdampf, bis zu dem sich das Gemisch innerhalb des Porensystems befindet, kann dadurch abgeschätzt werden. Im Partialdruckbereich, in dem die Sorption ausschließlich in der imprägnierten IL stattfindet, kann für Belegungen größer einer Monolage die Sorptionsisotherme der SILPs aus der (Ab-)Sorptionsisotherme der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bestimmt werden. Das beweist, dass die IL im geträgerten Zustand nahezu das gleiche Sorptionsvermögen besitzt wie im Bulk-Zustand. Dies gilt für den gesamten untersuchten Temperaturbereich, bis es zum Einsetzen von Kapillarkondensation kommt. Im Hinblick auf eine praktische Anwendung stellen die imprägnierte IL-Menge pro Masse an Trägermaterial und ein ausreichendes Porenvolumen für das entstehende IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch die bedeutendsten Kriterien für die SILP-Materialien dar. Daher sollte das Trägermaterial mit dem größten spezifischen Porenvolumen (Kieselgel 150) verwendet werden. Die Sorptionsisothermen der geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] auf Kieselgel 150 zeigen (je nach IL-Beladung) ein bis zu sechsfach höheres Sorptionsvermögen für Wasserdampf als das reine (unbeschichtete) Trägermaterial. Aus dem GAB-Modell für die Absorption von Wasserdampf in reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]

können die Sorptionsisothermen der geträgerten IL mit sehr hoher Genauigkeit bestimmt werden; nur im Bereich niedriger Partialdrücke zeigt sich eine Abweichung. Für diesen Bereich ermöglicht die Freundlich-Isotherme eine sehr gute Abbildung. Zudem zeigt diese, dass es durch die Belegung der Oberfläche mit IL-Molekülen zu einer energetischen Homogenisierung der Oberfläche kommt, d.h. das Sorptionsvermögen ist gleichmäßiger über die Kieselgeloberfläche verteilt als im unbeschichteten Zustand. Anhand der erzielten Erkenntnisse wird ein Kriterium getroffen, dass bei der Sorption von Wasserdampf im Gleichgewicht bzw. bei Sättigung der Gesamtporenfüllgrad an Wasser und IL auf maximal 80 % begrenzt werden sollte, um ein unerwünschtes Ausdehnen des binären IL/H<sub>2</sub>O-Gemisches in das Zwischenpartikelvolumen auszuschließen.

#### *Kinetische Untersuchungen zur Wasserdampfsorption*

Zur Beschreibung des Stofftransports im Festbett wurde in der Massenbilanz eines finiten Volumelements für den Sorptionsterm der Partikel das Linear Driving Force (LDF)-Modell gewählt, da eine Beschreibung des intrapartikulären Stofftransports mit einem effektiven globalen Stoffübergangskoeffizienten ( $k_{LDF}$ ) die opportune Wahl für den vorliegenden Anwendungsfall darstellt. In kinetischen Untersuchungen der Wasserdampfsorption an einem einzelnen porösen (Kieselgel-)Partikel im reinen (unbeschichteten) Zustand und im mit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] beschichteten Zustand zeigte sich, dass der Stoffübergang im reinen Zustand zunächst schneller abläuft als mit IL-Beschichtung. Durch die erhöhte Sorptionskapazität wird von dem SILP-Material im weiteren zeitlichen Verlauf jedoch mehr Wasserdampf aufgenommen; im unbeschichteten Zustand zeigt das Partikel schnell eine hohe Sättigung und ist bei 35 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 9 hPa ( $\approx 7 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Nm}^{-3}$ ) nach ca. 70 min vollständig beladen, während das mit IL-beschichtete Partikel noch einen großen Beladungsgradienten (Triebkraft) aufweist und bereits nach 43 Minuten eine größere Beladung an Wasserdampf besitzt. Für hohe Sättigungsgrade an Wasserdampf zeigt das imprägnierte Partikel eine sehr langsame Kinetik, was auf die Füllung des Porensystems mit dem entstehenden IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch zurückzuführen ist. An den zeitlichen Beladungskurven des Einzelpartikels im unbeschichteten sowie im mit IL beschichteten Zustand wurde die Gültigkeit des LDF-Ansatzes für den intrapartikulären Stofftransport verifiziert.

In den kinetischen Untersuchungen im Festbett zeigte sich, dass mit der auf Kieselgel geträgerten ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] sehr niedrige Taupunkte kleiner -68 °C im getrockneten Gasstrom erzielt werden, sodass dieses Stoffsystem eine Alternative zu industriellen Adsorbentien darstellt. Mit zunehmender Vorfüllung der Poren an IL kommt es zu einer Verlangsamung des intrapartikulären Stofftransports und die (charakteristische) Massentransferzone wird größer; besonders für hohe Sättigungsgrade an sorbiertem H<sub>2</sub>O verlangsamt sich der Stofftransport deutlich. Bezüglich der Modellierung lässt sich der Stofftransport von Wasserdampf im reinen Kieselgel 150 und seiner Beschichtung mit einer IL-Monolagenbeschichtung analog zu (Feststoff-)Adsorbentien beschreiben. Für den Bereich an IL-Multilagen und höheren IL-Porenfüllgraden sind die Bedingungen dazu nicht mehr gegeben und es kommt während der Wasserdampfsorption zu starken Veränderungen im Porensystem des Trägers. Zum einen werden die Poren mit einem binären IL/H<sub>2</sub>O-Gemisch aufgefüllt, was deren Volumenanteil für einen (schnel-

len) Transport in Gasphase erheblich verkleinert und längere diffusive Wege der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle in der flüssigen Phase erfordert. Zum anderen verändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase in den Poren; von anfänglich reiner IL kommt es schnell zu hohen molaren Anteilen an Wasser ( $> 0,6$ ). Durch die genannten Effekte ändern sich die Transporteigenschaften im Laufe der Wasserdampfsorption signifikant; durch die Anpassung einer Gleichung, die eine lineare Abnahme des  $k_{LDF}$ -Koeffizienten (Stofftransportkoeffizienten) mit dem ansteigenden Gesamtporenfüllgrad (an IL und  $\text{H}_2\text{O}$ ) berücksichtigt, konnten kinetische Daten mit exzellenter Beschreibungsgüte der Messdaten gewonnen werden. Hinsichtlich der Kinetik zeigte sich ein großer Porendurchmesser des Trägermaterials als vorteilhaft; für eine Variation der Betriebsparameter wurde die geträgerte IL mit einer Beladung von  $0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  auf Kieselgel 150 ausgewählt, da diese eine gute Kombination aus hoher imprägnierter IL-Menge sowie einem großen Porenvolumen und -durchmesser darstellt.

Eine Variation des Gesamtdruckes deckte auf, dass der intrapartikuläre Stofftransport in der freien (verbleibenden) Gasphase den Anfangsbereich der Durchbruchskurve dominiert. Über die Bettlänge zeigt sich ein quasi-stationäres Verhalten der Durchbruchskurven und für Leerrohrgeschwindigkeiten größer  $0,1 \text{ m s}^{-1}$  kann eine äußere Filmdiffusion vernachlässigt werden. Folglich stellt die Porendiffusion den limitierenden Transportschritt dar. Insbesondere für höhere Eingangsgehalte an Wasserdampf zeigen sich im Festbett etwas höhere Massenbeladungen (an  $\text{H}_2\text{O}$ ) als für die volumetrisch gemessenen Sorptionsisothermen. Mit höherem Eingangsgehalt steilen sich die Durchbruchskurven im Anfangsbereich auf; im oberen Bereich wird die Durchbruchskurve zunehmend konvex, was auf die steigende Hemmung des Stofftransports für hohe Beladungen an Wasser und der damit verbundenen Füllung des Porensystems zurückzuführen ist. Gemeinsam mit dem Eingangsdampfgehalt zeigt die Temperatur den größten Einfluss auf das Profil der Durchbruchskurve. Durch die stark temperatursensitive Kapazität von  $[\text{EMIM}][\text{MeSO}_3]$  für Wasserdampf führt eine abnehmende Temperatur zu einer höheren Sorptionskapazität und einer höheren Triebkraft (Beladungsgradient), jedoch auch zu einem langsameren diffusiven Stofftransport; grundsätzlich erfolgt mit geringerer Temperatur der Durchbruch später und die Massentransferzone wird breiter.

Versuche zur Regenerierfähigkeit des beladenen SILP-Materials ( $\theta = 0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  auf Kieselgel 150) zeigten, dass es bereits durch eine Temperaturerhöhung auf  $90^\circ\text{C}$  zu einem hohen Regenerationsgrad (93 %) kommt; dabei blieb der Eingangswasserdampfgehalt (bzw. der Wasserdampfpartialdruck) unverändert. Eine effektive Regeneration ist für das SILP-Material somit bereits im Niedertemperaturbereich möglich; eine zusätzliche Absenkung des Eingangsdampfgehaltes würde den Regeneriergrad weiter erhöhen.

Das ausgewählte SILP-Material ( $\theta = 0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  auf Kieselgel 150) wurde im „optimalen“ Betriebspunkt (rechnerisch max. 80 % Porenfüllung an IL und  $\text{H}_2\text{O}$ ) untersucht. Es zeigte sich im Festbett eine höhere Beladungskapazität als in der volumetrischen Sorptionsanalyse; die Wasserdampfkapazität des SILP-Materials, bezogen auf das Trägermaterial ( $0,3 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ), übersteigt dabei die eines Zeolithen 4A ( $0,2 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{Zeolith}}^{-1}$ ) bei gleicher Temperatur ( $25^\circ\text{C}$ ). Die Durchbruchskurve wird extrem konvex und unterscheidet sich signifikant von der technisch etablierter Adsor-

bentien. Die Betrachtung eines linear abfallenden  $k_{LDF}$ -Koeffizienten (Stofftransportkoeffizienten) mit ansteigenden Gesamtporenfüllgrad liefert noch eine ordentliche Abschätzung des Durchbruchprofils, aber insbesondere im Bereich höherer Sättigungsgrade keine exakte Abbildung mehr. Mit einer Temperaturerhöhung auf 105 °C (bei unveränderten Eingangsdampfgehalt) erfolgte eine praktisch vollständige Regeneration des Festbettes ( $\geq 98\%$ ).

#### *Simulation eines technischen Festbett-Sorptionsprozesses*

An zwei realistischen Szenarien wurde das hohe Potential von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel 150 für die Trocknung von Erdgas in einer Festbettkolonne in technischem Maßstab demonstriert (Länge: 5 m, Durchmesser: 1 m). Im ersten Szenario zeigte sich für eine Trocknungstemperatur von 35 °C und einen Eingangsdampfgehalt von 7 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub> Nm<sup>-3</sup> (Wasserdampfpartialdruck 9 hPa), dass mit dem SILP-Material ( $\theta = 0,80$  kg<sub>L</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> auf Kieselgel 150) über 80 % mehr Gasvolumen getrocknet werden kann als mit dem reinen Kieselgel 60, das eine typische Wahl an Adsorbens darstellt. Durch den langsameren Stofftransport ist die Massentransferzone im SILP (ca. 3 m) größer als im reinen Kieselgel (1,4 m). Im zweiten Szenario des „optimalen Betriebspunktes“ (25 °C, 11 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub> Nm<sup>-3</sup> bzw. 14 hPa) zeigte das gleiche SILP-Materials nur eine teilweise Beladung im Festbett; durch dessen sehr hohe Wasserdampfsorptionskapazität kann dennoch um einen Faktor fünf mehr Gasvolumen getrocknet werden als mit dem reinen Kieselgel 150.

#### Fazit und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit ist mit dem Stoffsystem aus der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel ein alternatives Trocknungsmittel für die Gastrocknung im Festbettverfahren charakterisiert worden. Dabei können mit der geträgerten IL sehr geringe Taupunkte von unter -68 °C im getrockneten Gasstrom erzielt werden. Wird eine geeignete Kombination aus imprägnierter Menge an [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] und Trägerstruktur gewählt, so ermöglicht das SILP-Material eine einzigartige Kombination aus hoher Sorptionskapazität für Wasserdampf und einer effektiven Regeneration im Niedertemperaturbereich durch das Temperaturwechselverfahren. Der intrapartikuläre Stofftransport wird zwar durch die Füllung der Poren mit IL und Wasser verlangsamt, dennoch kann bei gleichen Betriebsparametern im Vergleich zu den reinen (unbeschichteten) Kieselgelen ein Vielfaches der Gasmenge getrocknet werden. Nachteilig ist das komplexere Verhalten der SILPs im Vergleich zu herkömmlichen Adsorbentien, was deren Untersuchung und die Beschreibung anhand von Modellen aufwändiger macht. Auch sind Kieselgele mit Porendurchmessern größer 6 nm in technisch relevanten Partikelgrößen kommerziell nicht so weit verbreitet. Durch den überwiegenden Einsatz in der Chromatographie verfügt die Mehrheit der Kieselgele mit größeren Poren über kleine Partikelgrößen (< 0,5 mm). Als Fazit lässt sich festhalten, dass der praktisch arbeitende Ingenieur eine Bandbreite unterschiedlicher Trocknungstechnologien benötigt, um für den jeweiligen Anwendungsfall die ökonomisch attraktivste auszuwählen. Der Einsatz der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Kieselgel zeigt ein hohes Potential, um insbesondere für Trocknungsaufgaben in kleinen und mittleren Anlagengrößen in Betracht gezogen zu werden.

In zukünftigen Untersuchungen sollte versucht werden, weitere Einblicke in die einzelnen physikalischen Mechanismen des Stofftransports in mit IL gefüllten porösen Feststoffen zu erhalten. Ein tieferes Verständnis des Zusammenspiels zwischen den strukturellen Eigenschaften des Porensystems und den diffusiven Anteilen der einzelnen Transportmechanismen könnte durch Experimente an mit IL-beschichteten Einzelpartikeln erzielt werden. Die so gewonnenen Erkenntnisse könnten maßgeblich zur Verbesserung und Erweiterung der Modellbetrachtungen beitragen.

Des Weiteren wäre zu untersuchen, ob durch die Affinität der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] zur absorptiven Aufnahme von Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) [280], Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) [281] und Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) [128,282,283] eine effektive Abtrennung dieser Stoffe gleichartig zu Wasserdampf im Festbettverfahren möglich wäre. Kommen in einem Erdgas zusätzlich zum Wasserdampf signifikante Anteile dieser Substanzen vor, ist eine konkurrierende Absorption wahrscheinlich, wobei die Substanz mit der höchsten Affinität zu [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] (vermutlich H<sub>2</sub>O) die anderen verdrängt. Sollte sich dagegen eine simultane Absorption in der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] zeigen, könnte die Aufreinigung von Erdgas für diese Substanzen auf einen einzigen Verfahrensschritt reduziert werden.

## 7 Summary and Outlook

### Background and objective of this work

Ionic liquids (ILs, salts with melting point below 100 °C) attract increasing attention for use as solvents in thermal separation processing as their physicochemical properties are advantageous compared to commonly applied organic solvents. The very low vapor pressure of ionic liquids is of particular interest as evaporation losses (of the valuable solvent) and product contaminations can be avoided. Furthermore, the affinity of the substance that has to be separated can be tuned by chemical design of the IL, thereby improving selectivity and enabling a wide range of soluble substances.

However, acquisition costs for ionic liquids are still significantly higher than for the established solvents applied in industry. In addition, the high viscosity of numerous ionic liquids requires large (and expensive) pumping capacities and leads to a slow mass transfer of the dissolved molecules. These aspects result in technical as well as economic limitations for application of pure ionic liquids in absorption units (scrubbers).

Currently, supported ionic liquid phase (SILP) systems, i.e. IL supported on porous solid materials, are increasingly gaining importance for separation technology in academia and industry for at least two reasons. The immobilization of ionic liquids on the surface of a porous carrier in nanoscale layers results in an improved mass transfer and an effective utilization of the (expensive) IL. In addition, SILP materials behave like solids and can be applied in fixed-bed (adsorption) processes.

The drying of gas streams, e.g. of natural gas, is an important industrial process to ensure safe operation of process plants, pipelines and catalytic processes. Due to the hygroscopic character of several ionic liquids, ILs can absorb high amounts of water making them appropriate as drying agents. Systems of supported ionic liquids can serve as alternatives for classical adsorbents like zeolites, silica gel or activated alumina.

The research group of Prof. Jess (*Chair of Chemical Process Engineering*, University of Bayreuth) has shown in previous investigations that the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] is a promising candidate for gas drying application. However, [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] shows the limitations of pure ILs mentioned above. Hence, this IL appears as an excellent material for SILP technology.

Although supported ionic liquid phases are known and applied in catalysis for years, their use as sorbent materials is quite new and little is known with respect to their structural and sorptive properties as well as towards their behavior in fixed bed operation.

The objective of the present work is to close this gap. Therefore, this work describes the characterization of the SILP material [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] immobilized on silica gel for application in sorptive gas drying. This SILP material was studied on the basis of its physicochemical character, comprising structural behavior, thermodynamic properties and kinetic data to provide first design princi-

ples for the use in fixed-bed processes. Based on the experimental results, an optimized SILP material with regard to the amount of IL and support structure has been identified. Furthermore, a model was developed that describes the performance of the supported IL in a fixed bed column. Finally, this model has been applied to simulate the behavior of a sorption column in technical scale.

### Scope of investigation

The scope of the investigation of the present work comprises four parts:

- The first part characterizes the physical and structural properties of the basic materials (i.e. silica gel and [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]) as well as of the prepared SILP systems composed of both materials. For this purpose, three mesoporous silica gels with almost identical surface properties but different pore structures were chosen and loaded with different amounts of IL (kg<sub>IL</sub> kg<sub>Si</sub><sup>-1</sup>). Hereby, the influence of different spatial distributions (i.e. layer thicknesses) of the IL in the pore system was investigated. Moreover, the experimental data of the (uncoated) silica gels and of the pure IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] were used to predict the structural characteristics of the SILP materials. The results were compared to the measured data of the SILPs.
- The second part deals with the thermodynamics of water vapor sorption of the uncoated silica gels, pure IL and SILP systems. Their water vapor isotherms were measured at technically relevant temperatures. The nature of water sorption on the basic materials was determined; the individual contribution of IL and support to the water vapor sorption behavior of the SILP material was analyzed. Moreover, the influence of temperature on the sorption capacity of the (pure) basic materials was studied; this was also performed for a selected SILP sample. The water vapor sorption isotherms of the SILP materials were predicted using the sorption data of the pure ionic liquid. These data were compared to the experimental results obtained for the SILP systems.
- The third part centers on the development of a model that can describe the sorption process of water vapor with the SILP materials in fixed bed operation, based on the previous findings.

The validity of the chosen model for the sorption term could be proved in water vapor sorption analysis using a single (silica gel) particle in pure (uncoated) state and coated with [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], respectively.

The kinetics of water vapor sorption were determined by breakthrough curve analysis. At selected operating conditions, the kinetics of water vapor sorption were examined for the pure (uncoated) support materials as reference. The same experiments were carried out for the SILP systems consisting of [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] supported on the three (different) silica gels. For the most promising SILP material the operating parameters bed length, total pressure, superficial velocity (or volume flow), inlet content of water vapor and temperature were varied. The measured breakthrough curves were then simulated by the model - if procurable. By fitting the numerical model to the measured data, further insight was



gained into the sorption kinetics of water vapor with the SILP materials over a wide range of operating parameters. In addition, an analysis of the regenerability by use of the thermal swing method was investigated.

- In the fourth part, the results dealing with the simulation of a fixed-bed column for gas drying in technical scale are given. The simulation was performed with pure silica gel and the most promising SILP material in order to proof the suitability and benefit of the use of [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] supported on silica gel for technical application.

### Key results

For SILP materials consisting of [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] and mesoporous silica gel, the following findings have been obtained for usage in gas drying.

#### *Physical properties and structure*

The coated IL shows (macroscopically) a nearly uniform distribution within the support material. The ions of the IL in the contact layer interact significantly with the surface of the support material. Hence, this ionic liquid layer shows a higher density than pure [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] (in bulk state). In case of multilayer formation of IL, N<sub>2</sub> physisorption isotherms (at -196 °C) equal snapshots of the structural state of the SILP materials at room temperature. However, due to low  $C_{BET}$  values (< 50) the surface area of the SILP materials cannot be determined by BET analysis. The generally accepted cross-sectional area of a N<sub>2</sub> molecule (0,162 nm<sup>2</sup>) is then no longer valid due to the covering of the surface with IL. With regard to the spatial distribution of the IL on the support, a uniform first layer forms, i.e. a monolayer coverage of ionic liquid occurs. However, when IL is present in volumes above the amount required to form a monolayer, the ionic liquid starts to fill the smallest pores and does not build up uniform multilayers. The data for the porosity of the SILP particles determined experimentally agree very well with the values predicted from the bulk-density of pure [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] and the porosity of pure silica gel. Therefore, the porosity of SILPs can be calculated with a simple correlation, i.e. by considering the filling of the pore volume with ionic liquid in bulk state. The thermal volume expansion of the coated IL has only a negligible influence on the structure.

#### *Sorption equilibrium of water vapor (IL, Support, SILP)*

The Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) sorption isotherm model describes the measured sorption isotherms of water vapor in pure [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] with high accuracy. Even at low partial pressures of water vapor, the IL contains high molar fractions of water. Thus, Henry's law is only applicable at very low partial pressures (< 0.5 hPa, i.e. for 25 °C,  $p_{H_2O} < 0.016 p_{H_2O}^0$ ). Compared to pure silica gel 90, [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] shows a higher sorption capacity over the entire (investigated) range of partial pressures of water vapor. The sorption capacity of the pure IL for water vapor depends heavily on temperature. Hence, regeneration is possible by means of thermal swing (sorption-desorption) method. The sorption isotherms of the SILP materials arise from the superposition of the sorption properties of the (mesoporous) support material and the coated amount of ionic liquid.

The (sorption) behavior of SILPs can be classified into three domains:

- (1) At first, only the coated IL absorbs water vapor in SILP materials.
- (2) At higher partial pressures of water vapor, a hysteresis occurs due to capillary condensation inside the pores. The characteristics of the hysteresis is linked to the structure of the support material and their pre-filling with IL.
- (3) When the filling of the pore system with the emerging binary IL/H<sub>2</sub>O mixture is complete, a further absorption of water leads to undesired expansion of the mixture into the interparticle volume. At this point, the SILP material appears visually glassy and sticky; with continuing absorption of water vapor it becomes a coarse suspension of silica gel particles in an IL/H<sub>2</sub>O mixture. However, such an operating point has no practical relevance.

The total pore filling degree (of IL and H<sub>2</sub>O) of a SILP material can be calculated from the bulk density of the binary IL/H<sub>2</sub>O mixture; the partial pressures of water vapor at which the mixture leaks out of the pore system and expands into the interparticle volume can be estimated. For the range of partial pressures at which the sorption only takes place by absorption in the supported IL, the sorption isotherm of the SILP materials can be calculated from the (ab)sorption isotherm of water vapor in the pure IL; this is valid only if the support's surface is covered above a monolayer. This proves that the IL has the same sorption capacity in bulk state and in supported state. This has been shown for the entire range of investigated temperatures until the onset of capillary condensation occurs. With regard to practical application of SILPs, the most important criteria are the impregnated quantity of IL per mass of support material and a sufficient pore volume that can retain the emerging IL/H<sub>2</sub>O mixture. Therefore, the support material with the largest specific pore volume (silica gel 150) should be used. The sorption isotherms of the supported IL on silica gel 150 show (depending on the IL loading) sorption capacities for water vapor up to six times higher than the pure (uncoated) support material. The GAB model for the absorption of water in pure [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] can be used to determine the sorption isotherms of the supported IL with high accuracy; deviations occur only at low partial pressures. In this range the Freundlich equation describes the measured data very well. Moreover, the Freundlich isotherm reveals that coating of the surface with IL leads to an energetic homogenization of the surface. The sorption capacity and thus the sorbed amount of water is then more evenly distributed over the surface of the silica gel compared to uncoated state. On the basis of these findings, a criterion can be provided to avoid unwanted expansion of the binary IL/H<sub>2</sub>O mixture into the interparticle volume; this criterion claims that the total pore filling degree (of IL and H<sub>2</sub>O) of the SILP materials in saturated state with water (vapor) should be limited to a maximum value of 80 %.

### *Kinetic investigations of the sorption of water vapor*

For the characterization of the mass transfer in fixed-bed processes, the Linear Driving Force (LDF) model was chosen to represent the sorption term in the mass balance of a finite volume element. The characterization of the intraparticle mass transfer by an effective global mass transfer coefficient ( $k_{LDF}$ ) provides a convenient choice for the present application.

Kinetic studies of water vapor sorption on a single (silica gel) particle in pure (uncoated) state and coated with [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] have shown that the initial mass transfer is faster for the pure particle than for the coated one. However, due to the improved sorption capacity, more water vapor is sorbed by the SILP material as time proceeds; at 35 °C and a water vapor partial pressure of 9 hPa (7 g<sub>H2O</sub> Nm<sup>-3</sup>), the particle in (pure) uncoated state is fully loaded after 70 min. In contrast, the coated particle still shows a high affinity towards the uptake of water vapor and achieves a superior loading (of water) after only 43 minutes. For high saturation levels of water vapor for the coated particle, a very slow sorption rate becomes evident. The validity of the LDF approach for the characterization of the intraparticle mass transfer has been verified for the single particle in uncoated state and coated with [EMIM][MeSO<sub>3</sub>].

Kinetic studies in a fixed-bed setup have revealed that dew points of less than -68 °C can be achieved in the dried gas stream with SILP materials made of [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] and silica gel. Hence, these materials can be regarded as an alternative to industrially applied adsorbents. With increasing pre-filling of the pores with IL, the intraparticle mass transfer for water vapor decreases and the (characteristic) mass transfer zone broadens; especially for high saturation levels of H<sub>2</sub>O the mass transfer slows down significantly. With respect to modeling, the mass transfer in uncoated silica gel 150 and its coating with (about) an IL monolayer resembles the mass transfer in (solid) adsorbents. For multilayers and higher pore filling degrees of ionic liquid, this is no longer the case. During water vapor sorption, considerable changes occur in the pore system of the support material. On the one hand, the pore system is filled up with a binary IL/H<sub>2</sub>O mixture, which reduces substantially the volume fraction for (fast) transport in the gas phase and causes longer diffusive paths in the confined liquid phase. On the other hand, the composition of the confined liquid phase in the pore system changes; the initially pure IL rapidly absorbs high molar fractions of water (> 0.6). Due to both effects, the transport properties are affected significantly in the course of water vapor sorption; by fitting an equation that considers a linear decrease of the  $k_{LDF}$  coefficient (mass transfer coefficient) with increasing degree of total pore filling (of IL and H<sub>2</sub>O), kinetic parameters with an excellent accuracy for the measured data are gained. It becomes evident that a large pore diameter of the support material is beneficial for sorption kinetics. Hence, the supported IL with a loading of 0.80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>Si</sub><sup>-1</sup> on silica gel 150 was selected for varying the operating parameters; this SILP material represents a favorable combination of high amount of supported IL, large volume and diameter of the pore system.

The variation of total pressure has revealed that the initial region of the breakthrough curve is dominated by intraparticle mass transfer in the remaining gas phase. A quasi-stationary behavior of the breakthrough curves along the bed length emerges and for superficial velocities greater than 0.1 m s<sup>-1</sup> external film diffusion can be neglected. Thus, it is proven that the diffusion in the pores is the rate determining step of the mass transport process. For higher inlet contents of water vapor, the fixed-bed experiments show slightly higher mass loadings (of H<sub>2</sub>O) than the sorption isotherms obtained from the volumetric sorption analyzer. Besides, with higher inlet content the slopes of the breakthrough curves are getting steeper in the initial region, although in the upper region the curves are getting increasingly convex. Again, this can be attributed to the in-

creasing mass transport inhibition at high degrees of pore filling, which arise at high water loadings. Along with the inlet content, the temperature effects the profile of the breakthrough curves the most. Due to the strongly temperature-sensitive sorption capacity of [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] for water vapor, a decrease in temperature leads to a larger value of driving force (gradient of loading) but slower diffusive mass transfer. In general, the breakthrough occurs later for lower temperatures and the mass transfer zone is getting broader.

Studies on the regenerability of the (fully loaded) fixed-bed have demonstrated that an effective degree of regeneration (93 %) for the SILP material can already be achieved by raising the temperature to 90 °C; the inlet content of water vapor remained unchanged in the experiments. Hence, an effective regeneration of the SILP materials is possible even in the low-temperature range. Further lowering of the inlet content of water vapor increases the degree of regeneration of the SILP material.

The selected SILP material ( $\theta = 0.80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{Si}}^{-1}$  on silica gel 150) was investigated at its "optimum" operating point (max. 80 % calculated total pore filling degree of IL and H<sub>2</sub>O). Again, a slightly higher loading capacity in the fixed-bed experiments appeared than in the volumetric sorption analysis; the water vapor sorption capacity of the SILP per mass of support material ( $0.3 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{Si}}^{-1}$ ) exceeded that of a zeolite 4A ( $0.2 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{zeolite}}^{-1}$ ) at the same temperature (25 °C). The breakthrough curve took an extremely convex shape differing significantly from that of technically used adsorbents. The assumption of a linearly decreasing  $k_{LDF}$  coefficient with increasing total pore filling degree still provides a suitable estimation of the breakthrough front, but especially at high saturation levels with H<sub>2</sub>O the curve is no longer matched exactly. By heating up the fixed-bed to 105 °C (with unchanged inlet content of water vapor) regeneration ( $\geq 98 \%$ ) is practically complete.

#### *Simulation of a fixed-bed sorption process in technical scale*

Two realistic scenarios have been considered to demonstrate the high potential of the IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] supported on silica gel 150 for the application of natural gas drying in a fixed-bed column in technical relevant scale (length: 5 m, diameter: 1 m). In the first scenario, a drying temperature of 35 °C and an inlet vapor content of  $7 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Nm}^{-3}$  were assumed; it was found that the SILP material ( $\theta = 0.80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{Si}}^{-1}$  on silica gel 150) was capable to dry over 80 % more volume of (natural) gas than pure silica gel 60, which represents a typical choice of adsorbent for this drying task. As a consequence of the slower (intraparticle) mass transfer of the SILP material, the height of its mass transfer zone is larger (about 3 m) compared to the pure (uncoated) silica gel 60 (1.4 m). The operating parameter of the second scenario correspond to the "optimum operating point" (25 °C,  $11 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Nm}^{-3}$ ) of the (same) SILP material; the simulation has revealed that the fixed bed is only partially loaded. Nevertheless, due to its very high sorption capacity for water vapor, a gas volume five times higher than for the pure silica gel 150 can be dried.

### Conclusion and Outlook

The present work reveals that the ionic liquid [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] supported on silica gel is an alternative drying agent for (natural) gas drying in fixed-bed processes. Very low dew points of less than about -68 °C can be achieved in the dried gas stream by the use of the supported ionic liquid. With the choice of a suitable combination of the coated amount of IL and support structure, the SILP materials provide a unique combination of high sorption capacity for water vapor and an effective regeneration in the low-temperature range by means of thermal swing (sorption-desorption) method.

The intraparticle mass transfer of the SILP materials is slowed down as a result of the filling of the pores with IL and (sorbed) water, but a substantially higher amount of gas volume can be dried compared to the pure (uncoated) silica gels at the same operating parameters. A disadvantage is the more complex behavior of SILPs compared to conventional adsorbents, making their study and their characterization by modeling more elaborate. Besides, silica gels with pore diameters larger than 6 nm in technically relevant particle sizes are currently difficult to source. Due to their predominant use in chromatography, the majority of the offered silica gels with larger pores have small particle sizes (< 0.5 mm). The bottom line is that project engineers need a range of different drying technologies to select the most economically one for a specific drying task. The use of the IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] supported on silica gel offers great potential to be considered, especially for drying tasks in small- and medium-scaled plants.

Future studies should aim for further insight into the individual physical mechanisms of mass transfer in IL-filled porous solids. A deeper understanding of the interplay between structural properties of the pore system and the proportions of the individual diffusive transport mechanisms could be achieved by experiments with single IL-coated particles. The knowledge gained with this approach could contribute to the improvement and extension of such models.

Furthermore, with regard to the results obtained for the SILP materials in this work, it seems promising to investigate if the affinity of the ionic liquid [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] for the absorptive uptake of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) [280], sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) [281] and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) [128,282,283] would enable an effective separation of these substances in a fixed-bed process similar to water vapor sorption. In the presence of these substances (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>) along with water vapor in natural gas, the effect of competitive absorption is likely, whereby the substance with the highest affinity to [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] (most-likely H<sub>2</sub>O) represses the other compounds. On the other hand, if simultaneous absorption in [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] occurs, the separation steps for the purification of natural gas from these compounds could be reduced to one single process step.



## Literaturverzeichnis

- [1] Guo, F., Zhang, S., Wang, J., Teng, B., Zhang, T. und Fan, M.: Synthesis and Applications of Ionic Liquids in Clean Energy and Environment: A Review. *Current Organic Chemistry* 19 (2015) 5, 455–468. DOI: 10.2174/1385272819666150114235649.
- [2] Gutowski, K. E.: Industrial uses and applications of ionic liquids. *Physical Sciences Reviews* 3 (2018) 5. DOI: 10.1515/psr-2017-0191.
- [3] Handy, S.: Applications of Ionic Liquids in Science and Technology, InTech, 2011.
- [4] Patel, D. D. und Lee, J.-M.: Applications of ionic liquids. *Chemical Record* 12 (2012) 3, 329–355. DOI: 10.1002/tcr.201100036.
- [5] Plechkova, N. V. und Seddon, K. R.: Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 1, 123–150. DOI: 10.1039/b006677j.
- [6] Zhao, H.: Innovative Applications of Ionic Liquids as “green” engineering liquids. *Chemical Engineering Communications* 193 (2006) 12, 1660–1677. DOI: 10.1080/00986440600586537.
- [7] Wasserscheid, P. und Welton, T.: Ionic Liquids in Synthesis, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2008.
- [8] Hallett, J. P. und Welton, T.: Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chemical Reviews* 111 (2011) 5, 3508–3576. DOI: 10.1021/cr1003248.
- [9] Freemantle, M.: An Introduction to Ionic Liquids, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010.
- [10] Han, X. und Armstrong, D. W.: Ionic Liquids in Separations. *Accounts of Chemical Research* 40 (2007) 11, 1079–1086. DOI: 10.1021/ar700044y.
- [11] Heym, F., Haber, J., Korth, W., Etzold, B. J. M. und Jess, A.: Vapor Pressure of Water in Mixtures with Hydrophilic Ionic Liquids - A Contribution to the Design of Processes for Drying of Gases by Absorption in Ionic Liquids. *Chemical Engineering & Technology* 33 (2010) 10, 1625–1634. DOI: 10.1002/ceat.201000146.
- [12] Heym, F.: Dampfdruck und thermische Zersetzung reiner und geträgerter ionischer Flüssigkeiten. Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2014, 1. Aufl., Europäischer Hochschulverlag, Bremen, 2014.
- [13] Krannich, M., Heym, F. und Jess, A.: Characterization of Six Hygroscopic Ionic Liquids with Regard to Their Suitability for Gas Dehydration: Density, Viscosity, Thermal and Oxidative Stability, Vapor Pressure, Diffusion Coefficient, and Activity Coefficient of Water. *Journal of Chemical & Engineering Data* 61 (2016) 3, 1162–1176. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00806.

- [14] Krannich, M. R.: Charakterisierung binärer Mischungen aus Wasser und reinen ionischen Fluiden und deren Anwendung zur Gastrocknung durch Absorption, Dissertation, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2016.
- [15] Ravula, S., Larm, N. E., Mottaleb, M. A., Heitz, M. P. und Baker, G. A.: Vapor Pressure Mapping of Ionic Liquids and Low-Volatility Fluids Using Graded Isothermal Thermogravimetric Analysis. *ChemEngineering* 3 (2019) 2, 42. DOI: 10.3390/chemengineering3020042.
- [16] Bier, M. und Dietrich, S.: Vapour pressure of ionic liquids. *Molecular Physics* 108 (2010) 2, 211–214. DOI: 10.1080/00268971003604609.
- [17] Ahrenberg, M., Beck, M., Neise, C., Keßler, O., Kragl, U., Verevkin, S. P. und Schick, C.: Vapor pressure of ionic liquids at low temperatures from AC-chip-calorimetry. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 31, 21381–21390. DOI: 10.1039/c6cp01948j.
- [18] Krannich, M., Heym, F. und Jess, A.: Continuous Gas Dehydration Using the Hygroscopic Ionic Liquid [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] as a Promising Alternative Absorbent. *Chemical Engineering & Technology* 39 (2016) 2, 343–353. DOI: 10.1002/ceat.201500588.
- [19] Hammerschmidt, E. G.: Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. *Industrial & Engineering Chemistry* 26 (1934) 8, 851–855. DOI: 10.1021/ie50296a010.
- [20] Kohl, A. L. und Nielsen, R. B.: Gas purification, 5. Aufl., Gulf Pub., Houston, 1997.
- [21] Netusil, M. und Ditl, P.: Natural Gas Dehydration. In: Gupta, S. (Hrsg.): Natural Gas - Extraction to End Use, InTech, 2012. DOI: 10.5772/45802.
- [22] Wang, X. und Economides, M. J.: Advanced natural gas engineering, Gulf Pub., Houston, 2009.
- [23] Zhu, L., Guo, L., Zhang, Z., Chen, J. und Zhang, S.: The preparation of supported ionic liquids (SILs) and their application in rare metals separation. *Science China Chemistry* 55 (2012) 8, 1479–1487. DOI: 10.1007/s11426-012-4632-8.
- [24] Li, X., Zhang, L., Zhou, D., Liu, W., Zhu, X., Xu, Y., Zheng, Y. und Zheng, C.: Elemental Mercury Capture from Flue Gas by a Supported Ionic Liquid Phase Adsorbent. *Energy & Fuels* 31 (2017) 1, 714–723. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01956.
- [25] Li, X., Zhang, L., Zheng, Y. und Zheng, C.: SO<sub>2</sub> Absorption Performance Enhancement by Ionic Liquid Supported on Mesoporous Molecular Sieve. *Energy & Fuels* 29 (2015) 2, 942–953. DOI: 10.1021/ef5022285.
- [26] Romanovsky, B. V. und Tarkhanova, I. G.: Supported ionic liquids in catalysis. *Russian Chemical Reviews* 86 (2017) 5, 444–458. DOI: 10.1070/RCR4666.
- [27] Valkenberg, M. H., deCastro, C. und Hölderich, W. F.: Immobilisation of ionic liquids on solid supports. *Green Chemistry* 4 (2002) 2, 88–93. DOI: 10.1039/b107946h.



- [28] Valkenberg, M.H., deCastro, C. und Hölderich, W.F.: Friedel-Crafts acylation of aromatics catalysed by supported ionic liquids. *Applied Catalysis A: General* 215 (2001) 1-2, 185–190. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00531-2.
- [29] Lemus, J., Palomar, J., Gilarranz, M. A. und Rodriguez, J. J.: Characterization of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials prepared from different supports. *Adsorption* 17 (2011) 3, 561–571. DOI: 10.1007/s10450-011-9327-5.
- [30] Mirzaei, M., Badieli, A. R., Mokhtarani, B. und Sharifi, A.: Experimental study on CO<sub>2</sub> sorption capacity of the neat and porous silica supported ionic liquids and the effect of water content of flue gas. *Journal of Molecular Liquids* 232 (2017), 462–470. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.02.104.
- [31] Zhang, Z., Wu, L., Dong, J., Li, B.-G. und Zhu, S.: Preparation and SO<sub>2</sub> Sorption/Desorption Behavior of an Ionic Liquid Supported on Porous Silica Particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 4, 2142–2148. DOI: 10.1021/ie801165u.
- [32] Mehnert, C. P.: Supported ionic liquid catalysis. *Chemistry - A European Journal* 11 (2005) 1, 50–56. DOI: 10.1002/chem.200400683.
- [33] Fehrmann, R., Riisager, A. und Haumann, M.: Supported ionic liquids: Fundamentals and applications, 1. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2014.
- [34] Walden, P.: Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg* (1914) 8, 405–422.
- [35] Holbrey, J. D., Turner, M. B. und Rogers, R. D.: Selection of Ionic Liquids for Green Chemical Applications. In: Rogers, R. D. und Seddon, K. R. (Hrsg.): *Ionic Liquids as Green Solvents. ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington D.C., 2003, 2–12. DOI: 10.1021/bk-2003-0856.ch001.
- [36] Hayes, R., Warr, G. G. und Atkin, R.: Structure and nanostructure in ionic liquids. *Chemical Reviews* 115 (2015) 13, 6357–6426. DOI: 10.1021/cr500411q.
- [37] Seddon, K. R.: Ionic Liquids for Clean Technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 68 (1997) 4, 351–356. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4.
- [38] Holleman, A. F., Wiberg, E. und Wiberg, N.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 2007.
- [39] Singh, S. K. und Savoy, A. W.: Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *Journal of Molecular Liquids* 297 (2020), 112038. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112038.
- [40] Graenacher, C. "Cellulose Solution: U. S. Pat.". Novartis AG (Hrsg.), 1943176, 1934.
- [41] Hurley, F. H. und Wler, T. P.: Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. *Journal of The Electrochemical Society* 98 (1951) 5, 203. DOI: 10.1149/1.2778132.

- [42] Wilkes, J. S. und Zaworotko, M. J.: Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1992) 13, 965–967. DOI: 10.1039/C39920000965.
- [43] Di Francesco, F., Calisi, N., Creatini, M., Melai, B., Salvo, P. und Chiappe, C.: Water sorption by anhydrous ionic liquids. *Green Chemistry* 13 (2011) 7, 1712–1717. DOI: 10.1039/C1GC15080D.
- [44] Mohammad, A. und Inamuddin: Green solvents. *Chemistry*, 1. Aufl., Springer, Dordrecht, 2012.
- [45] Plechkova, N. V. und Seddon, K. R. (Hrsg.): Ionic liquids completely uncoiled: Critical expert overviews, Wiley-Blackwell, 2015.
- [46] Kunz, W. und Häckl, K.: The hype with ionic liquids as solvents. *Chemical Physics Letters* 661 (2016), 6–12. DOI: 10.1016/j.cplett.2016.07.044.
- [47] Torriero, A. A. J. (Hrsg.): Electrochemistry in ionic liquids, Springer International Publishing, 2015.
- [48] Ohno, H.: Electrochemical Aspects of Ionic Liquids, John Wiley & Sons, Hoboken, 2011.
- [49] França, J. M. P., Lourenço, M. J. V., Murshed, S. M. S., Pádua, A. A. H. und Nieto de Castro, C. A.: Thermal Conductivity of Ionic Liquids and Ionanofluids and Their Feasibility as Heat Transfer Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57 (2018) 18, 6516–6529. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04770.
- [50] Chernikova, E. A., Glukhov, L. M., Krasovskiy, V. G., Kustov, L. M., Vorobyeva, M. G. und Koroteev, A. A.: Ionic liquids as heat transfer fluids: comparison with known systems, possible applications, advantages and disadvantages. *Russian Chemical Reviews* 84 (2015) 8, 875–890. DOI: 10.1070/RCR4510.
- [51] Holbrey, J. D., Reichert, W. M., Reddy, R. G. und Rogers, R. D.: Heat Capacities of Ionic Liquids and Their Applications as Thermal Fluids. In: Rogers, R. D. und Seddon, K. R. (Hrsg.): Ionic Liquids as Green Solvents. *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington D.C., 2003, 121–133. DOI: 10.1021/bk-2003-0856.ch011.
- [52] Lei, Z., Dai, C. und Chen, B.: Gas solubility in ionic liquids. *Chemical Reviews* 114 (2014) 2, 1289–1326. DOI: 10.1021/cr300497a.
- [53] los Ríos, A. P. de, Irabien, A., Hollmann, F. und Fernández, F. J. H.: Ionic Liquids: Green Solvents for Chemical Processing. *Journal of Chemistry* 2013 (2013), 1–2. DOI: 10.1155/2013/402172.
- [54] Hansmeier, A. R.: Ionic liquids as alternative solvents for aromatics extraction. *Technische Universiteit Eindhoven* (2010). DOI: 10.6100/IR675398.

- [55] Banerjee, T. und Ramalingam, A.: Desulphurization and Denitrification of Diesel Oil Using Ionic Liquids: Experiments and Quantum Chemical Predictions, 1. Aufl., Elsevier, 2015.
- [56] Plaumann, H. und Benvenuto, M. A.: Green chemistry in industry. *Green Chemical Processing*, Bd. 3, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, Boston, 2018.
- [57] Anastas, P. T., Wasserscheid, P. und Stark, A.: Green Solvents: Ionic Liquids. *Handbook of Green Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- [58] Perez De Los Rios, A. und Hernandez Fernandez, F. J. (Hrsg.): Ionic liquids in Separation Technology, Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [59] Rodríguez, H.: Ionic Liquids for Better Separation Processes, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016.
- [60] Yu, G., Dai, C., Wu, L. und Lei, Z.: Natural Gas Dehydration with Ionic Liquids. *Energy & Fuels* 31 (2017) 2, 1429–1439. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02920.
- [61] Han, J., Dai, C., Lei, Z. und Chen, B.: Gas drying with ionic liquids. *AIChE Journal* 64 (2018) 2, 606–619. DOI: 10.1002/aic.15926.
- [62] Gonfa, G., Bustam, M. A., Sharif, A. M., Mohamad, N. und Ullah, S.: Tuning ionic liquids for natural gas dehydration using COSMO-RS methodology. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 27 (2015), 1141–1148. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.09.062.
- [63] Chen, Y., Cao, Y. und Mu, T.: A New Application of Acetate-Based Ionic Liquids: Potential Usage as Drying Materials. *Chemical Engineering & Technology* 37 (2014) 3, 527–534. DOI: 10.1002/ceat.201300583.
- [64] Kaas-Larsen, P. K., Thomassen, P., Schill, L., Mossin, S., Riisager, A. und Fehrmann, R.: Selective Reversible Absorption of the Industrial Off-Gas Components CO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> by Ionic Liquids. *ECS Transactions* 75 (2016) 15, 3–16. DOI: 10.1149/07515.0003ecst.
- [65] Shiflett, M. B. und Yokozeki, A.: Separation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using room-temperature ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]. *Fluid Phase Equilibria* 294 (2010) 1-2, 105–113. DOI: 10.1016/j.fluid.2010.01.013.
- [66] Chiappe, C. und Pomelli, C. S.: Hydrogen Sulfide and Ionic Liquids: Absorption, Separation, and Oxidation. *Topics in Current Chemistry* 375 (2017) 3, 52. DOI: 10.1007/s41061-017-0140-9.
- [67] Tengku Azmi, T. S. M., Yarmo, M. A., Hakim, A., Abu Tahari, M. N. und Taufiq-Yap, Y. H.: Immobilization and Characterizations of Imidazolium-Based Ionic Liquid on Silica for CO<sub>2</sub> Adsorption/Desorption Studies. *Materials Science Forum* 840 (2016), 404–409. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.840.404.

- [68] Ren, J., Wu, L. und Li, B.-G.: Preparation and CO<sub>2</sub> Sorption/Desorption of N -(3-Aminopropyl)Aminoethyl Tributylphosphonium Amino Acid Salt Ionic Liquids Supported into Porous Silica Particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 23, 7901–7909. DOI: 10.1021/ie2028415.
- [69] Santiago, R., Lemus, J., Hospital-Benito, D., Moya, C., Bedia, J., Alonso-Morales, N., Rodriguez, J. J. und Palomar, J.: CO<sub>2</sub> Capture by Supported Ionic Liquid Phase: Highlighting the Role of the Particle Size. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7 (2019) 15, 13089–13097. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02277.
- [70] Kolding, H., Fehrmann, R. und Riisager, A.: CO<sub>2</sub> Capture technologies: Current status and new directions using supported ionic liquid phase (SILP) absorbers. *Science China Chemistry* 55 (2012) 8, 1648–1656. DOI: 10.1007/s11426-012-4683-x.
- [71] Yokozeki, A., Shiflett, M. B., Junk, C. P., Grieco, L. M. und Foo, T.: Physical and chemical absorptions of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids. *The journal of physical chemistry. B* 112 (2008) 51, 16654–16663. DOI: 10.1021/jp805784u.
- [72] Kaftan, A., Klefer, H., Haumann, M., Laurin, M., Wasserscheid, P. und Libuda, J.: An operando DRIFTS-MS study of NH<sub>3</sub> removal by supported ionic liquid phase (SILP) materials. *Separation and Purification Technology* 174 (2017), 245–250. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.10.017.
- [73] Kohler, F. T. U., Popp, S., Klefer, H., Eckle, I., Schrage, C., Böhringer, B., Roth, D., Haumann, M. und Wasserscheid, P.: Supported ionic liquid phase (SILP) materials for removal of hazardous gas compounds – efficient and irreversible NH<sub>3</sub> adsorption. *Green Chemistry* 16 (2014) 7, 3560. DOI: 10.1039/c3gc42275e.
- [74] Abai, M., Atkins, M. P., Hassan, A., Holbrey, J. D., Kuah, Y., Nockemann, P., Oliferenko, A. A., Plechkova, N. V., Rafeen, S., Rahman, A. A., Ramli, R., Shariff, S. M., Seddon, K. R., Srinivasan, G. und Zou, Y.: An ionic liquid process for mercury removal from natural gas. *Dalton Transactions* 44 (2015) 18, 8617–8624. DOI: 10.1039/c4dt03273j.
- [75] Abbas, T., Gonfa, G., Lethesh, K. C., Mutalib, M. A., Abai, M. b., Cheun, K. Y. und Khan, E.: Mercury capture from natural gas by carbon supported ionic liquids: Synthesis, evaluation and molecular mechanism. *Fuel* 177 (2016), 296–303. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.03.032.
- [76] Abbas, T., Kallidanthiyil Chellappan, L., Mutalib, M. I. A., Cheun, K. Y., Nasir Shah, S., Nazir, S., Hassan, A., Abai, M. b. und Khan, E.: Stability and Performance of Physically Immobilized Ionic Liquids for Mercury Adsorption from a Gas Stream. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (2015) 48, 12114–12123. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01738.
- [77] Seddon, K. R., Stark, A. und Torres, M.-J.: Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry* 72 (2000) 12, 2275–2287. DOI: 10.1351/pac200072122275.

- [78] Martins, V. L., Nicolau, B. G., Urahata, S. M., Ribeiro, M. C. C. und Torresi, R. M.: Influence of the water content on the structure and physicochemical properties of an ionic liquid and its Li<sup>+</sup> mixture. *The Journal of Physical Chemistry B* 117 (2013) 29, 8782–8792. DOI: 10.1021/jp312839z.
- [79] Grishina, E. P., Ramenskaya, L. M., Gruzdev, M. S. und Kraeva, O. V.: Water effect on physicochemical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with inorganic anions. *Journal of Molecular Liquids* 177 (2013), 267–272. DOI: 10.1016/j.molliq.2012.10.023.
- [80] Bobrova, L. S., Danilov, F. I. und Protsenko, V. S.: Effects of temperature and water content on physicochemical properties of ionic liquids containing CrCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O and choline chloride. *Journal of Molecular Liquids* 223 (2016), 48–53. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.08.027.
- [81] Wang, B., Qin, L., Mu, T., Xue, Z. und Gao, G.: Are Ionic Liquids Chemically Stable? *Chemical Reviews* 117 (2017) 10, 7113–7131. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00594.
- [82] Uerdingen, M., Treber, C., Balser, M., Schmitt, G. und Werner, C.: Corrosion behaviour of ionic liquids. *Green Chemistry* 7 (2005) 5, 321–325. DOI: 10.1039/b419320m.
- [83] Cammarata, L., Kazarian, S. G., Salter, P. A. und Welton, T.: Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001) 23, 5192–5200. DOI: 10.1039/b106900d.
- [84] Dahi, A., Fatyeyeva, K., Chappey, C., Langevin, D., Rogalsky, S. P., Tarasyuk, O. P. und Marais, S.: Water sorption properties of room-temperature ionic liquids over the whole range of water activity and molecular states of water in these media. *RSC Advances* 5 (2015) 94, 76927–76938. DOI: 10.1039/c5ra14066h.
- [85] Cao, Y., Chen, Y., Sun, X., Zhang, Z. und Mu, T.: Water sorption in ionic liquids: kinetics, mechanisms and hydrophilicity. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 35, 12252–12262. DOI: 10.1039/C2CP41798G.
- [86] Freire, M. G., Santos, L. M.N.B.F., Fernandes, A. M., Coutinho, J. A.P. und Marrucho, I. M.: An overview of the mutual solubilities of water–imidazolium-based ionic liquids systems. *Fluid Phase Equilibria* 261 (2007) 1–2, 449–454. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.07.033.
- [87] Zheng, D., Dong, L., Huang, W., Wu, X. und Nie, N.: A review of imidazolium ionic liquids research and development towards working pair of absorption cycle. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 37 (2014), 47–68. DOI: 10.1016/j.rser.2014.04.046.
- [88] Stark, A., Zidell, A. W. und Hoffmann, M. M.: Is the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate [emim][MeSO<sub>3</sub>] capable of rigidly binding water? *Journal of Molecular Liquids* 160 (2011) 3, 166–179. DOI: 10.1016/j.molliq.2011.03.014.
- [89] Askalany, A., Olkis, C., Bramanti, E., Lapshin, D., Calabrese, L., Proverbio, E., Freni, A. und Santori, G.: Silica-Supported Ionic Liquids for Heat-Powered Sorption Desalination. *ACS Applied Materials & Interfaces* 11 (2019) 40, 36497–36505. DOI: 10.1021/acsami.9b07602.

- [90] Askalany, A. A., Freni, A. und Santori, G.: Supported ionic liquid water sorbent for high throughput desalination and drying. *Desalination* 452 (2019), 258–264. DOI: 10.1016/j.desal.2018.11.002.
- [91] Popp, S., Bösmann, A., Wölfel, R. und Wasserscheid, P.: Screening of Ionic Liquid/H<sub>2</sub>O Working Pairs for Application in Low Temperature Driven Sorption Heat Pump Systems. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 3 (2015) 4, 750–757. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00062.
- [92] Merkel, N., Bücherl, M., Zimmermann, M., Wagner, V. und Schaber, K.: Operation of an absorption heat transformer using water/ionic liquid as working fluid. *Applied Thermal Engineering* 131 (2018), 370–380. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.11.147.
- [93] Herold, K. E., Radermacher, R. und Klein, S. A.: Absorption Chillers and Heat Pumps, 2. Aufl., CRC Press, Boca Raton, 2016.
- [94] Feja, S. und Krahel, F.: An effective corrosion inhibitor for H<sub>2</sub>O/LiBr - absorption refrigeration machines, 2018. DOI: 10.18462/IIR.GL.2018.1351.
- [95] Kumar, S.: Gas production engineering. *Contributions in Petroleum Geology and Engineering*, Bd. 4, Gulf Publ, Houston, 1987.
- [96] Lloyd, W. G.: Inhibition of Polyglycol Autoxidation. *Journal of Chemical & Engineering Data* 6 (1961) 4, 541–547. DOI: 10.1021/jc60011a019.
- [97] Brown, P. W., Rossiter, W. J. und Galuk, K. G.: A mass spectrometric investigation of the thermal oxidative reactivity of ethylene glycol. *Solar Energy Materials* 13 (1986) 3, 197–202. DOI: 10.1016/0165-1633(86)90018-3.
- [98] Derawi, S. O., Michelsen, M. L., Kontogeorgis, G. M. und Stenby, E. H.: Application of the CPA equation of state to glycol/hydrocarbons liquid–liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria* 209 (2003) 2, 163–184. DOI: 10.1016/S0378-3812(03)00056-6.
- [99] Daubert, T. E. und Danner, R. P.: Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: Data compilation, Taylor & Francis, Washington D.C., 1989.
- [100] Hiss, T. G. und Cussler, E. L.: Diffusion in high viscosity liquids. *AIChE Journal* 19 (1973) 4, 698–703. DOI: 10.1002/aic.690190404.
- [101] Morgan, D., Ferguson, L. und Scovazzo, P.: Diffusivities of Gases in Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations Obtained Using a Lag-Time Technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 13, 4815–4823. DOI: 10.1021/ie048825v.
- [102] Hiersig, H. M.: Lexikon Produktionstechnik Verfahrenstechnik. *VDI-Buch*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995.

- [103] Heym, F., Korth, W., Thiessen, J., Kern, C. und Jess, A.: Evaporation and Decomposition Behavior of Pure and Supported Ionic Liquids under Thermal Stress. *Chemie Ingenieur Technik* 87 (2015) 6, 791–802. DOI: 10.1002/cite.201400139.
- [104] Ficke und L. E.: Thermodynamic properties of imidazolium and phosphonium based ionic liquids mixtures with water or carbon dioxide, Dissertation, University of Notre Dame, Notre Dame, 2010.
- [105] Krummen, M., Wasserscheid, P. und Gmehling, J.: Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution in Ionic Liquids Using the Dilutor Technique. *Journal of Chemical & Engineering Data* 47 (2002) 6, 1411–1417. DOI: 10.1021/je0200517.
- [106] Fröba, A. P., Kremer, H. und Leipertz, A.: Density, refractive index, interfacial tension, and viscosity of ionic liquids EMIM<sup>+</sup>EtSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, EMIM<sup>+</sup>N(Tf)<sub>2</sub><sup>-</sup>, EMIM<sup>+</sup>N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, and OMANTf<sub>2</sub> in dependence on temperature at atmospheric pressure. *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 39, 12420–12430. DOI: 10.1021/jp804319a.
- [107] Clough, M. T., Geyer, K., Hunt, P. A., Mertes, J. und Welton, T.: Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 47, 20480–20495. DOI: 10.1039/c3cp53648c.
- [108] Domańska, U. und Marciniak, A.: Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes and water in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate. *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007) 41, 11984–11988. DOI: 10.1021/jp075079+.
- [109] Radakovitsch, F., Heym, F. und Jess, A.: Gas Drying Using Supported Ionic Liquids. *Chemical Engineering Transactions* (2018) 69, 667–672. DOI: 10.3303/CET1869112.
- [110] Lamberty, A. und Anastasijevic, A.: Untersuchung der ionischen Flüssigkeiten [EMIM][OTF] und [EMIM][TFA] auf ihre Eignung für die Gastrocknung, Teamprojektarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2017.
- [111] Jork, C.: Optimierung von ionischen Flüssigkeiten als selektive Zusatzstoffe in der thermischen Trenntechnik, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Erlangen.
- [112] Wasserscheid, P., van Hal, R. und Bösmann, A.: 1-n-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate—an even ‘greener’ ionic liquid. *Green Chemistry* 4 (2002) 4, 400–404. DOI: 10.1039/b205425f.
- [113] Cho, C.-W., Phuong Thuy Pham, T., Jeon, Y.-C. und Yun, Y.-S.: Influence of anions on the toxic effects of ionic liquids to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum*. *Green Chemistry* 10 (2008) 1, 67–72. DOI: 10.1039/b705520j.

- [114] Freire, M. G., Neves, C. M. S. S., Marrucho, I. M., Coutinho, J. A. P. und Fernandes, A. M.: Hydrolysis of tetrafluoroborate and hexafluorophosphate counter ions in imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A* 114 (2010) 11, 3744–3749. DOI: 10.1021/jp903292n.
- [115] Wendler, F., Todi, L.-N. und Meister, F.: Thermostability of imidazolium ionic liquids as direct solvents for cellulose. *Thermochimica Acta* 528 (2012), 76–84. DOI: 10.1016/j.tca.2011.11.015.
- [116] Merkel, N., Weber, C., Faust, M. und Schaber, K.: Influence of anion and cation on the vapor pressure of binary mixtures of water+ionic liquid and on the thermal stability of the ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria* 394 (2015), 29–37. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.03.001.
- [117] Kick, M., Keil, P. und König, A.: Solid–liquid phase diagram of the two Ionic Liquids EMIMCl and BMIMCl. *Fluid Phase Equilibria* 338 (2013), 172–178. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.11.007.
- [118] Solà Cervera, J. L., Keil, P. und König, A.: Determination of Distribution Coefficients in 1-Ethyl-3-Methyl Imidazolium Chloride-Methylimidazole Mixtures by Zone Melting. *Chemical Engineering & Technology* 33 (2010) 5, 821–826. DOI: 10.1002/ceat.200900555.
- [119] Sun, T. und Teja, A. S.: Density, Viscosity, and Thermal Conductivity of Aqueous Ethylene, Diethylene, and Triethylene Glycol Mixtures between 290 K and 450 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 48 (2003) 1, 198–202. DOI: 10.1021/je025610o.
- [120] Freire, M. G., Teles, A. R. R., Rocha, M. A. A., Schröder, B., Neves, C. M. S. S., Carvalho, P. J., Evtuguin, D. V., Santos, L. M. N. B. F. und Coutinho, J. A. P.: Thermophysical Characterization of Ionic Liquids Able To Dissolve Biomass. *Journal of Chemical & Engineering Data* 56 (2011) 12, 4813–4822. DOI: 10.1021/je200790q.
- [121] Schulz, P. S.: Ionic liquids as solvent probes for NMR cryoporometry. *ChemPhysChem* 11 (2010) 1, 87–89. DOI: 10.1002/cphc.200900804.
- [122] Harris, K. R. und Kanakubo, M.: Self-Diffusion Coefficients and Related Transport Properties for a Number of Fragile Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* 61 (2016) 7, 2399–2411. DOI: 10.1021/acs.jced.6b00021.
- [123] Singh, M. P., Mandal, S. K., Verma, Y. L., Gupta, A. K., Singh, R. K. und Chandra, S.: Viscoelastic, Surface, and Volumetric Properties of Ionic Liquids [BMIM][O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], [BMIM][PF<sub>6</sub>], and [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]. *Journal of Chemical & Engineering Data* 59 (2014) 8, 2349–2359. DOI: 10.1021/je5000617.
- [124] Hasse, B., Lehmann, J., Assenbaum, D., Wasserscheid, P., Leipertz, A. und Fröba, A. P.: Viscosity, Interfacial Tension, Density, and Refractive Index of Ionic Liquids [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], [EMIM][MeOHPO<sub>2</sub>], [EMIM][O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], and [BBIM][NTf] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data* 54 (2009) 9, 2576–2583. DOI: 10.1021/je900134z.



- [125] Almeida, H. F.D., Teles, A. R. R., Lopes-da-Silva, J. A., Freire, M. G. und Coutinho, J. A.P.: Influence of the anion on the surface tension of 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 54 (2012), 49–54. DOI: 10.1016/j.jct.2012.03.008.
- [126] Safarov, J., Huseynova, G., Bashirov, M., Hassel, E. und Abdulagatov, I.: High temperatures and high pressures density measurements of 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate and Tait-type equation of state. *Journal of Molecular Liquids* 238 (2017), 347–358. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.05.013.
- [127] Blahut, A., Sobota, M., Dohnal, V. und Vrbka, P.: Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate. *Fluid Phase Equilibria* 299 (2010) 2, 198–206. DOI: 10.1016/j.fluid.2010.10.008.
- [128] Mejía, I., Stanley, K., Canales, R. und Brennecke, J. F.: On the High-Pressure Solubilities of Carbon Dioxide in Several Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* 58 (2013) 9, 2642–2653. DOI: 10.1021/je400542b.
- [129] Anantharaj, R. und Banerjee, T.: Thermodynamic properties of 1-ETHYL-3-methylimidazolium methanesulphonate with aromatic sulphur, nitrogen compounds at T = 298.15–323.15 K and P = 1 bar. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 91 (2013) 2, 245–256. DOI: 10.1002/cjce.21638.
- [130] Ficke, L. E. und Brennecke, J. F.: Interactions of Ionic Liquids and Water. *The Journal of Physical Chemistry B* 114 (2010) 32, 10496–10501. DOI: 10.1021/jp1012736.
- [131] Marium, M., Auni, A., Rahman, M. M., Mollah, M. Y. A. und Susan, M. A. B. H.: Molecular level interactions between 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulphonate and water: Study of physicochemical properties with variation of temperature. *Journal of Molecular Liquids* 225 (2017), 621–630. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.11.074.
- [132] Schmidt, C. und Heym, F.: Improved Methodology for Absorption Measurements in Ionic Liquids with a Quartz Crystal Microbalance. *Chemical Engineering & Technology* 40 (2017) 9, 1638–1643. DOI: 10.1002/ceat.201700046.
- [133] Zheng, C., Zhou, J., Pei, Y. und Yang, B.: Equilibrium Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Methanesulfonate [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]. *Scientific Reports* 10 (2020) 1, 3174. DOI: 10.1038/s41598-020-59702-z.
- [134] Kuhlmann, E., Haumann, M., Jess, A., Seeberger, A. und Wasserscheid, P.: Ionic liquids in refinery desulfurization: comparison between biphasic and supported ionic liquid phase suspension processes. *ChemSusChem* 2 (2009) 10, 969–977. DOI: 10.1002/cssc.200900142.
- [135] Kernchen, U., Etzold, B., Korth, W. und Jess, A.: Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL) – A New Concept to Improve Selectivity Illustrated by Hydrogenation of Cyclooctadiene. *Chemical Engineering & Technology* 30 (2007) 8, 985–994. DOI: 10.1002/ceat.200700050.

- [136] Klefer, H., Roth, D., Eckle, I., Schrage, C., Böhringer, B., Haumann, M. und Wasserscheid, P.: Kontinuierliche Gasreinigung mit SILP-Materialien. *Chemie Ingenieur Technik* 86 (2014) 1-2, 92–96. DOI: 10.1002/cite.201300077.
- [137] Vermeulen, T., LeVan, D. M., Hiester, N. K. und Klein, G.: Adsorption and Ion Exchange. In: Perry, R. H. und Green, D. W. (Hrsg.): *Perry's chemical engineers' handbook. Adsorption and Ion Exchange. McGraw-Hill chemical engineering series*, McGraw-Hill, New York, 1984.
- [138] Brüsewitz, R. und Hesse, D.: Problems in use of supported liquid-phase catalysts in fluidized bed reactors. *Chemical Engineering & Technology* 15 (1992) 6, 385–389. DOI: 10.1002/ceat.270150604.
- [139] Glick, J. H., Butt, J. B. und Dranoff, J. S.: A model for a supported liquid-phase catalyst with a volatile solvent. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26 (1987) 7, 1441–1448. DOI: 10.1021/ie00067a028.
- [140] Riisager, A.: Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts. *Journal of Catalysis* 219 (2003) 2, 452–455. DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00223-9.
- [141] Marinkovic, J. M., Riisager, A., Franke, R., Wasserscheid, P. und Haumann, M.: Fifteen Years of Supported Ionic Liquid Phase-Catalyzed Hydroformylation: Material and Process Developments. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58 (2019) 7, 2409–2420. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b04010.
- [142] Mehnert, C. P., Mozeleski, E. J. und Cook, R. A.: Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions. *Chemical Communications* (2002) 24, 3010–3011. DOI: 10.1039/B210214E.
- [143] Scholz, J., Loekman, S., Szesni, N., Hieringer, W., Görling, A., Haumann, M. und Wasserscheid, P.: Ethene-Induced Temporary Inhibition of Grubbs Metathesis Catalysts. *Advanced Synthesis & Catalysis* 353 (2011) 14-15, 2701–2707. DOI: 10.1002/adsc.201100509.
- [144] Werner, S., Haumann, M., Szesni, N. und Wasserscheid, P.: Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysts for the Water-Gas-Shift Reaction at Ambient Pressure and Very Low Temperature. *Chemie Ingenieur Technik* 82 (2010) 9, 1325. DOI: 10.1002/cite.201050004.
- [145] Werner, S., Szesni, N., Kaiser, M., Fischer, R. W., Haumann, M. und Wasserscheid, P.: Ultra-Low-Temperature Water-Gas Shift Catalysis using Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Materials\*. *ChemCatChem* 2 (2010) 11, 1399–1402. DOI: 10.1002/cctc.201000245.
- [146] Evonik Corporate Press: Evonik zeigt erstmals: SILP-Katalysatorsysteme sind großtechnisch einsetzbar. <https://corporate.evonik.de/de/presse/pressemitteilungen/evonik-zeigt-erstmals-silp-katalysatorsysteme-sind-grosstechnisch-einsetzbar-105698.html>, abgerufen am: 08.04.2020.

- [147] Thomassen, P. L., Kunov-Kruse, A. J., Mossin, S. L., Kolding, H., Kegnaes, S., Riisager, A. und Fehrmann, R.: Separation of Flue Gas Components by SILP (Supported Ionic Liquid-Phase) Absorbers. *ECS Transactions* 50 (2013) 11, 433–442. DOI: 10.1149/05011.0433ecst.
- [148] Bathen, D. und Breitbach, M.: Adsorptionstechnik. *VDI-Buch*, 1. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- [149] Flörke, O. W., Graetsch, H. A., Brunk, F., Benda, L., Paschen, S., Bergna, H. E., Roberts, W. O., Welsh, W. A., Libanati, C., Ettlinger, M., Kerner, D., Maier, M., Meon, W., Schmoll, R., Gies, H. und Schiffmann, D.: Silica: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2000. DOI: 10.1002/14356007.a23\_583.pub3.
- [150] Mersmann, A., Kind, M. und Stichlmair, J.: Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden. *Chemische Technik Verfahrenstechnik*, 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2005.
- [151] Zhuravlev, L. T.: The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173 (2000) 1-3, 1–38. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00556-2.
- [152] Boudreau, S. P. und Cooper, W. T.: Analysis of thermally and chemically modified silica gels by heterogeneous gas-solid chromatography and infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry* 61 (1989) 1, 41–47. DOI: 10.1021/ac00176a010.
- [153] Iler, R. K.: The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry, Wiley & Sons, New York, 1979.
- [154] Papirer, E.: Adsorption on Silica Surfaces. *Surfactant Science Series*, Bd. 90, 1. Aufl., CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [155] Schüth, F., Sing, K. S. W. und Weitkamp, J.: Handbook of Porous Solids, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002.
- [156] Vansant, E. F., van der Voort, P. und Vrancken, K. C.: Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. *studies in surface science and catalysis*, Bd. 93, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [157] Persistent Market Research Pvt. Ltd.: Global Sales of Silica Gel are Estimated to Reach 447.04 KT by 2025: Persistence Market Research, New York 2017. <https://www.prnewswire.com/news-releases/global-sales-of-silica-gel-are-estimated-to-reach-44704-kt-by-2025---persistence-market-research-635588043.html>, abgerufen am: 15.04.2020.
- [158] Zhang, S., Zhang, J., Zhang, Y. und Deng, Y.: Nanoconfined Ionic Liquids. *Chemical Reviews* 117 (2017) 10, 6755–6833. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00509.

- [159] Gupta, A. K., Verma, Y. L., Singh, R. K. und Chandra, S.: Studies on an Ionic Liquid Confined in Silica Nanopores: Change in T<sub>g</sub> and Evidence of Organic–Inorganic Linkage at the Pore Wall Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 3, 1530–1539. DOI: 10.1021/jp408142a.
- [160] Haumann, M., Schönweiz, A., Breitzke, H., Buntkowsky, G., Werner, S. und Szesni, N.: Solid-State NMR Investigations of Supported Ionic Liquid Phase Water-Gas Shift Catalysts: Ionic Liquid Film Distribution vs. Catalyst Performance. *Chemical Engineering & Technology* 35 (2012) 8, 1421–1426. DOI: 10.1002/ceat.201200025.
- [161] Heinze, M. T., Zill, J. C., Matysik, J., Einicke, W. D., Gläser, R. und Stark, A.: Solid-ionic liquid interfaces: pore filling revisited. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 44, 24359–24372. DOI: 10.1039/C4CP02749C.
- [162] Pereira, M. M., Kurnia, K. A., Sousa, F. L., Silva, N. J. O., Lopes-da-Silva, J. A., Coutinho, J. A. P. und Freire, M. G.: Contact angles and wettability of ionic liquids on polar and non-polar surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 47, 31653–31661. DOI: 10.1039/C5CP05873B.
- [163] Elola, M. D. und Rodriguez, J.: Ionic Mobility within Functionalized Silica Nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019) 6, 3622–3633. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11444.
- [164] Smith, A. M., Lovelock, K. R. J. und Perkin, S.: Monolayer and bilayer structures in ionic liquids and their mixtures confined to nano-films. *Faraday Discussions* 167 (2013), 279–292. DOI: 10.1039/c3fd00075c.
- [165] Canova, F. F., Matsubara, H., Mizukami, M., Kurihara, K. und Shluger, A. L.: Shear dynamics of nanoconfined ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 18, 8247–8256. DOI: 10.1039/C4CP00005F.
- [166] Ueno, K., Kasuya, M., Watanabe, M., Mizukami, M. und Kurihara, K.: Resonance shear measurement of nanoconfined ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 16, 4066–4071. DOI: 10.1039/B923571J.
- [167] Zhang, J., Zhang, Q., Li, X., Liu, S., Ma, Y., Shi, F. und Deng, Y.: Nanocomposites of ionic liquids confined in mesoporous silica gels: preparation, characterization and performance. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 8, 1971–1981. DOI: 10.1039/B920556J.
- [168] Ori, G., Villemot, F., Viau, L., Vioux, A. und Coasne, B.: Ionic liquid confined in silica nanopores: molecular dynamics in the isobaric–isothermal ensemble. *Molecular Physics* 112 (2014) 9–10, 1350–1361. DOI: 10.1080/00268976.2014.902138.
- [169] RÖMPP-Autor: Sorption, Thieme Gruppe, 2002.

- [170] Koopal, L.: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Internet version of D.H. Everett, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Pure Appl. Chem. 1972, 31, 577, with annotations. (2001)
- [171] Schlauer, J.: Absorption, 1. Fundamentals: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2000. DOI: 10.1002/14356007.b03\_08.pub2.
- [172] Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. und Thommes, M.: Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. *Particle Technology Series*, Bd. 16, 1. Aufl., Springer Netherlands, Dordrecht, 2004.
- [173] Schönbucher, A.: Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse, 1. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
- [174] Chang, Q.: Surface of Solids: Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control, Elsevier, 2016, 175–225. DOI: 10.1016/B978-0-12-809315-3.00010-4.
- [175] Muller, P.: Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry* 66 (1994) 5, 1077–1184. DOI: 10.1351/pac199466051077.
- [176] Albright, L. F.: Albright's Chemical Engineering Handbook, 1. Aufl., CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [177] Dutcher, C. S., Ge, X., Wexler, A. S. und Clegg, S. L.: Statistical Mechanics of Multilayer Sorption: Extension of the Brunauer–Emmett–Teller (BET) and Guggenheim–Anderson–de Boer (GAB) Adsorption Isotherms. *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 33, 16474–16487. DOI: 10.1021/jp203879d.
- [178] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. und Sing, K. S.W.: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 9-10, 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [179] Sing, K. S. W.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 4, 603–619. DOI: 10.1351/pac198557040603.
- [180] Mostinsky, I. L.: ADSORPTION: A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering, Begellhouse, 2006. DOI: 10.1615/AtoZ.a.adsorption.
- [181] Gregg, S. J. und Sing, K. S.: Adsorption, surface area and porosity, 2. Aufl., Academic Press, London, 1995.
- [182] Hair, M. L. und Hertl, W.: Adsorption on hydroxylated silica surfaces. *The Journal of Physical Chemistry* 73 (1969) 12, 4269–4276. DOI: 10.1021/j100846a039.

- [183] Romanos, G. E., Vangeli, O. C., Stefanopoulos, K. L., Kouvelos, E. P., Papageorgiou, S. K., Favvas, E. P. und Kanellopoulos, N. K.: Methods of evaluating pore morphology in hybrid organic–inorganic porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 120 (2009) 1–2, 53–61. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.08.058.
- [184] Klier, K. und Zettlemoyer, A.C.: Water at interfaces: Molecular structure and dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science* 58 (1977) 2, 216–229. DOI: 10.1016/0021-9797(77)90139-4.
- [185] Kast, W.: Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren, VCH, Weinheim, 1988.
- [186] Bell, L. N. und Labuza, T. P.: Moisture sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use, 2. Aufl., American Assoc. of Cereal Chemists, St. Paul, 2000.
- [187] Duong, D. D.: Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. *Series on Chemical Engineering*, Bd. 2, Imperial College Press, London, Singapore, 1998.
- [188] Foo, K. Y. und Hameed, B. H.: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 1, 2–10. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [189] Ayawei, N., Ebelegi, A. N. und Wankasi, D.: Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry* 2017 (2017) 1, 1–11. DOI: 10.1155/2017/3039817.
- [190] Haghseresht, F. und Lu, G. Q.: Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents. *Energy & Fuels* 12 (1998) 6, 1100–1107. DOI: 10.1021/ef9801165.
- [191] Anderson, R. B.: Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation 1. *Journal of the American Chemical Society* 68 (1946) 4, 686–691. DOI: 10.1021/ja01208a049.
- [192] Everett, D. H.: The case for Langmuir’s case VI. *Langmuir* 6 (1990) 12, 1729–1733. DOI: 10.1021/la00102a003.
- [193] Timmermann, E. O.: A B. E. T.-like three sorption stage isotherm. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 85 (1989) 7, 1631. DOI: 10.1039/F19898501631.
- [194] Hefti, M. und Mazzotti, M.: Modeling water vapor adsorption/desorption cycles. *Adsorption* 20 (2014) 2–3, 359–371. DOI: 10.1007/s10450-013-9573-9.
- [195] Guggenheim, E. A.: Application of Statistical Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1966.
- [196] De Boer, J. H.: The dynamical character of adsorption, 2. Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1968.
- [197] Timmermann, E. O.: Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 220 (2003) 1–3, 235–260. DOI: 10.1016/S0927-7757(03)00059-1.

- [198] Grigera, J. R. und Berendsen, H. J. C.: The molecular details of collagen hydration. *Biopolymers* 18 (1979) 1, 47–57. DOI: 10.1002/bip.1979.360180106.
- [199] Bratasz, Ł., Kozłowska, A. und Kozłowski, R.: Analysis of water adsorption by wood using the Guggenheim-Anderson-de Boer equation. *European Journal of Wood and Wood Products* 70 (2012) 4, 445–451. DOI: 10.1007/s00107-011-0571-x.
- [200] Arthur, E., Tuller, M., Moldrup, P., Greve, M. H., Knadel, M. und Jonge, L. W. de: Applicability of the Guggenheim-Anderson-Boer water vapour sorption model for estimation of soil specific surface area. *European Journal of Soil Science* 69 (2018) 2, 245–255. DOI: 10.1111/ejss.12524.
- [201] Samaniego-Esguerra, C. M., Boag, I. F. und Robertson, G. L.: Comparison of regression methods for fitting the GAB model to the moisture isotherms of some dried fruit and vegetables. *Journal of Food Engineering* 13 (1991) 2, 115–133. DOI: 10.1016/0260-8774(91)90014-J.
- [202] Aguirre-Álvarez, G., Foster, T. und Hill, S. E.: Modelling of isotherms and their hysteresis analysis in gelatin from different sources. *CyTA - Journal of Food* 11 (2013) 1, 68–74. DOI: 10.1080/19476337.2012.692122.
- [203] Stokes, R. H. und Robinson, R. A.: Ionic hydration and activity in electrolyte solutions. *Journal of the American Chemical Society* 70 (1948) 5, 1870–1878. DOI: 10.1021/ja01185a065.
- [204] Ferreira, D., Magalhães, R., Taveira, P. und Mendes, A.: Effective Adsorption Equilibrium Isotherms and Breakthroughs of Water Vapor and Carbon Dioxide on Different Adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 17, 10201–10210. DOI: 10.1021/ie2005302.
- [205] Gandhidasan, P.: Dehydration of natural gas using solid desiccants. *Energy* 26 (2001) 9, 855–868. DOI: 10.1016/S0360-5442(01)00034-2.
- [206] Jess, A. und Wasserscheid, P.: Chemical technology: An integral textbook, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [207] Tagliabue, M., Farrusseng, D., Valencia, S., Aguado, S., Ravon, U., Rizzo, C., Corma, A. und Mirodatos, C.: Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay. *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 3, 553–566. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.010.
- [208] Farag, H. A.A., Ezzat, M. M., Amer, H. und Nashed, A. W.: Natural gas dehydration by desiccant materials. *Alexandria Engineering Journal* 50 (2011) 4, 431–439. DOI: 10.1016/j.aej.2011.01.020.
- [209] Netusil, M. und Dittl, P.: Comparison of three methods for natural gas dehydration. *Journal of Natural Gas Chemistry* 20 (2011) 5, 471–476. DOI: 10.1016/S1003-9953(10)60218-6.

- [210] Staffell, I., Scamman, D., Velazquez Abad, A., Balcombe, P., Dodds, P. E., Ekins, P., Shah, N. und Ward, K. R.: The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy & Environmental Science* 12 (2019) 2, 463–491. DOI: 10.1039/c8ee01157e.
- [211] Tjarks, G., Gibelhaus, A., Lanzerath, F., Müller, M., Bardow, A. und Stolten, D.: Energetically-optimal PEM electrolyzer pressure in power-to-gas plants. *Applied Energy* 218 (2018), 192–198. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.02.155.
- [212] Cerbe, G. und Lendt, B. (Hrsg.): Grundlagen der Gastechnik: Gasbeschaffung - Gasverteilung - Gasverwendung, Hanser, München, 2017.
- [213] Hasan, M., Howladar, M., A.A. M. und M.B, H.: “Natural Gas Dehydration Process in Bangladesh”. Conference Paper International Conference on Petroleum Engineering (2016)
- [214] Mersmann, A., Fill, B., Hartmann, R. und Maurer, S.: The Potential of Energy Saving by Gas-Phase Adsorption Processes. *Chemical Engineering & Technology* 23 (2000) 11, 937–944. DOI: 10.1002/1521-4125(200011)23:11<937::AID-CEAT937>3.0.CO;2-P.
- [215] Stewart, M. und Arnold, K.: Dehydration Considerations: Gas Dehydration Field Manual, Elsevier, 2011, 55–168. DOI: 10.1016/B978-1-85617-980-5.00002-1.
- [216] VDI-Richtlinie 3674:2013-04. *Abgasreinigung durch Adsorption. Prozessgas- und Abgasreinigung*, abgerufen am: 08.04.2020.
- [217] Thomas, W. J. und Crittenden, B. D.: Adsorption Technology and Design, 1. Aufl., Butterworth-Heinemann, 1998.
- [218] Bart, H.-J. und Gemmingen, U. von: Adsorption: Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2000., 1012. DOI: 10.1002/14356007.b03\_09.pub2.
- [219] Bahadori, A.: Natural Gas Dehydration: Natural Gas Processing, Elsevier, 2014, 441–481. DOI: 10.1016/B978-0-08-099971-5.00009-X.
- [220] Ruthven, D. M.: Principles of Adsorption and Adsorption Processes. *A Wiley-Interscience publication*, 1. Aufl., Wiley & Sons, New York, 1984.
- [221] Perry, J. H., Green, D. W. und Southard, M. Z.: Perry’s chemical engineers’ handbook, 9. Aufl., McGraw-Hill Education, 2019.
- [222] Yang, R. T.: Adsorbents: Fundamentals and applications, 1. Aufl., Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2003.
- [223] Shafeeyan, M. S., Wan Daud, W. M. A. und Shamiri, A.: A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014) 5, 961–988. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.08.018.
- [224] Cussler, E. L.: Diffusion: Mass transfer in fluid systems, 3. Aufl., Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2009.



- [225] Lamberty, A.: Untersuchung und Modellierung der Wasserdampfsorption von [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf Silicagel in einem Festbettadsorber, Bachelorarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2018.
- [226] Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H., Onken, U., Renken, Hinrichsen, K., Palkovits, R.: Technische Chemie, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [227] Müller, W.: Mechanische Grundoperationen und ihre Gesetzmäßigkeiten, 1. Aufl., Oldenbourg, München, 2010.
- [228] Brunauer, S., Emmett, P. H. und Teller, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 2, 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- [229] Webb, P. A. und Orr, C.: Analytical methods in fine particle technology, 1. Aufl., Micromeritics, Norcross, 1997.
- [230] Barrett, E. P., Joyner, L. G. und Halenda, P. P.: The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 1, 373–380. DOI: 10.1021/ja01145a126.
- [231] Wagner, W. und Pruß, A.: The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 31 (2002) 2, 387–535. DOI: 10.1063/1.1461829.
- [232] STP. In: Nič, M., Jiráť, J., Košata, B., Jenkins, A. und McNaught, A. (Hrsg.): IUPAC Compendium of Chemical Terminology, IUPAC, Research Triangle Park, NC, 2009. DOI: 10.1351/goldbook.S06036.
- [233] Ristić, A. und Zabukovec Logar, N.: New Composite Water Sorbents CaCl<sub>2</sub>-PHTS for Low-Temperature Sorption Heat Storage: Determination of Structural Properties. *Nanomaterials* 9 (2018) 1. DOI: 10.3390/nano9010027.
- [234] Barrande, M., Bouchet, R. und Denoyel, R.: Tortuosity of porous particles. *Analytical Chemistry* 79 (2007) 23, 9115–9121. DOI: 10.1021/ac071377r.
- [235] Saliba, S., Ruch, P., Volksen, W., Magbitang, T. P., Dubois, G. und Michel, B.: Combined influence of pore size distribution and surface hydrophilicity on the water adsorption characteristics of micro- and mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials* 226 (2016), 221–228. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.12.029.
- [236] Armistead, C. G., Tyler, A. J., Hambleton, F. H., Mitchell, S. A. und Hockey, J. A.: Surface hydroxylation of silica. *The Journal of Physical Chemistry* 73 (1969) 11, 3947–3953. DOI: 10.1021/j100845a065.
- [237] Palomar, J., Lemus, J., Gilarranz, M. A. und Rodriguez, J. J.: Adsorption of ionic liquids from aqueous effluents by activated carbon. *Carbon* 47 (2009) 7, 1846–1856. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.03.028.

- [238] Ye, C. und Shreeve, J.'n. M.: Rapid and accurate estimation of densities of room-temperature ionic liquids and salts. *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007) 8, 1456–1461. DOI: 10.1021/jp066202k.
- [239] Condon, J. B.: Surface area and porosity determinations by physisorption: Measurements and theory, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [240] Zhang, J., Ma, Y., Shi, F., Liu, L. und Deng, Y.: Room temperature ionic liquids as templates in the synthesis of mesoporous silica via a sol–gel method. *Microporous and Mesoporous Materials* 119 (2009) 1-3, 97–103. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.10.003.
- [241] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P. L. und Maurin, G.: Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications, 2. Aufl., Academic Press, 2014.
- [242] Trens, P., Denoyel, R. und Glez, J. C.: Comparative adsorption of argon and nitrogen for the characterisation of hydrophobized surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 245 (2004) 1-3, 93–98. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.06.031.
- [243] Choma, J., Kloske, M. und Jaroniec, M.: An improved methodology for adsorption characterization of unmodified and modified silica gels. *Journal of Colloid and Interface Science* 266 (2003) 1, 168–174. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00573-3.
- [244] Jelinek, L. und Kovats, E.: True Surface Areas from Nitrogen Adsorption Experiments. *Langmuir* 10 (1994) 11, 4225–4231. DOI: 10.1021/la00023a051.
- [245] McClellan, A.L. und Harnsberger, H.F.: Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 23 (1967) 4, 577–599. DOI: 10.1016/0021-9797(67)90204-4.
- [246] Alcañiz-Monge, J., Pérez-Cadenas, M. und Lozano-Castelló, D.: Influence of pore size distribution on water adsorption on silica gels. *Journal of Porous Materials* 17 (2010) 4, 409–416. DOI: 10.1007/s10934-009-9317-0.
- [247] Dubinin, M. M.: Modern state of the theory of gas and vapour adsorption by microporous adsorbents. *Pure and Applied Chemistry* 10 (1965) 4, 309–322. DOI: 10.1351/pac196510040309.
- [248] Aristov, Y.: Concept of adsorbent optimal for adsorptive cooling/heating. *Applied Thermal Engineering* 72 (2014) 2, 166–175. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.04.077.
- [249] Wheeler, A.: Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores. *Advances in Catalysis*, Elsevier, 1951, 249–327. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60109-1.
- [250] Ortmann, R.: Untersuchungen zur Adsorption und Desorption von Aldehyden und Aminen im Spurenbereich, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2016.

- [251] Damaso, A. P.: Über die Adsorption im isothermen Festbett am Beispiel der Systeme Wasser/Aktivtonerde und Tetrakohlenstoff/Aktivtonerde, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt, 1976.
- [252] Blumberg, W. und Schlünder, E.-U.: Thermal conductivity of packed beds consisting of porous particles wetted with binary mixtures. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 34 (1995) 3, 339–346. DOI: 10.1016/0255-2701(95)00583-8.
- [253] Birkmann, F.: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoff bei tiefen Temperaturen, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2018.
- [254] Scholl, S., Kajsika, H. und Mersmann, A.: Adsorption and desorption kinetics in activated carbon. *Gas Separation & Purification* 7 (1993) 4, 207–212. DOI: 10.1016/0950-4214(93)80019-S.
- [255] Sircar, S. und Hufton, J. R.: Why does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work? *Adsorption* 6 (2000) 2, 137–147. DOI: 10.1023/A:1008965317983.
- [256] Yang, R. T.: Gas Separation By Adsorption Processes. *Series on Chemical Engineering*, Bd. 1, Imperial College Press, London, 1997.
- [257] Glueckauf, E.: Theory of chromatography. Part 10.—Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 0, 1540–1551. DOI: 10.1039/TF9555101540.
- [258] Gerhartz, W., Elvers, B. und Ullmann, F. (Hrsg.): Unit Operations II. *Ullmanns Encyclopedia of industrial chemistry*, Bd. 3, VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1988.
- [259] Geankoplis, C. J.: Transport processes and separation process principles: (includes unit operations), 4. Aufl., Prentice Hall Professional Technical Reference, Upper Saddle River, NJ, 2003.
- [260] Jackson, R.: Transport in porous catalysts. *Chemical engineering monographs*, Bd. 4, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [261] Schwertz, F. A. und Brow, J. E.: Diffusivity of Water Vapor in Some Common Gases. *The Journal of Chemical Physics* 19 (1951) 5, 640–646. DOI: 10.1063/1.1748306.
- [262] Magalhães Siqueira, R., Vilarrasa-García, E., Belo Torres, A. E., Silva de Azevedo, D. C. und Bastos-Neto, M.: Simple Procedure to Estimate Mass Transfer Coefficients from Uptake Curves on Activated Carbons. *Chemical Engineering & Technology* 41 (2018) 8, 1622–1630. DOI: 10.1002/ceat.201800091.
- [263] Möller, A., Eschrich, R., Reichenbach, C., Guderian, J., Lange, M. und Möllmer, J.: Dynamic and equilibrium-based investigations of CO<sub>2</sub>-removal from CH<sub>4</sub>-rich gas mixtures on microporous adsorbents. *Adsorption* 23 (2017) 2-3, 197–209. DOI: 10.1007/s10450-016-9821-x.

- [264] Bastos-Neto, M., Moeller, A., Staudt, R., Böhm, J. und Gläser, R.: Dynamic bed measurements of CO adsorption on microporous adsorbents at high pressures for hydrogen purification processes. *Separation and Purification Technology* 77 (2011) 2, 251–260. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.12.015.
- [265] Riboldi, L., Bolland, O., Ngoy, J. M. und Wagner, N.: Full-plant Analysis of a PSA CO<sub>2</sub> Capture Unit Integrated In Coal-fired Power Plants: Post-and Pre-combustion Scenarios. *Energy Procedia* 63 (2014), 2289–2304. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.248.
- [266] Dantas, T. L.P., Luna, F. M. T., Silva, I. J., Azevedo, D. C.S. de, Grande, C. A., Rodrigues, A. E. und Moreira, R. F.P.M.: Carbon dioxide–nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed. *Chemical Engineering Journal* 169 (2011) 1-3, 11–19. DOI: 10.1016/j.cej.2010.08.026.
- [267] Rios, R. B., Correia, L. S., Bastos-Neto, M., Torres, A. E. B., Hatimondi, S. A., Ribeiro, A. M., Rodrigues, A. E., Cavalcante, C. L. und Azevedo, D. C. S. de: Evaluation of carbon dioxide–nitrogen separation through fixed bed measurements and simulations. *Adsorption* 20 (2014) 8, 945–957. DOI: 10.1007/s10450-014-9639-3.
- [268] Steuten, B.: Adsorptive Entfernung von Schwefelverbindungen aus Erdgas, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2014.
- [269] Weiß, S. (Hrsg.): Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden: Thermisches Trennen, Wiley-VCH, Weinheim, 1996.
- [270] Kümmel, R. und Worch, E.: Adsorption aus wäßrigen Lösungen: Mit 127 Bildern und 23 Tabellen, 1. Aufl., Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990.
- [271] Gholami, M. und Talaie, M. R.: Investigation of Simplifying Assumptions in Mathematical Modeling of Natural Gas Dehydration Using Adsorption Process and Introduction of a New Accurate LDF Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 2, 838–846. DOI: 10.1021/ie901183q.
- [272] Valiullin, R. und Kärger, J.: Chapter 12. Confined Fluids: NMR Perspectives on Confinements and on Fluid Dynamics. In: Valiullin, R. (Hrsg.): Diffusion NMR of Confined Systems. *New Developments in NMR*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016, 390–434. DOI: 10.1039/9781782623779-00390.
- [273] Schwarzbach, J.: Diffusion in porous materials partially wetted with a binary mixture. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 26 (1989) 1, 35–44. DOI: 10.1016/0255-2701(89)87004-7.
- [274] Currie, J. A.: Gaseous diffusion in porous media. Part 3 - Wet granular materials. *British Journal of Applied Physics* 12 (1961) 6, 275–281. DOI: 10.1088/0508-3443/12/6/303.

- [275] Ardelean, I., Farrher, G., Mattea, C. und Kimmich, R.: Fluid Diffusion in Partially Filled Nanoscopic and Microscopic Porous Materials. In: Webb, G. A. (Hrsg.): *Modern Magnetic Resonance*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2006, 1471–1477. DOI: 10.1007/1-4020-3910-7\_162.
- [276] Satterfield, C. N., Colton, C. K. und Pitcher, W. H.: Restricted diffusion in liquids within fine pores. *AIChE Journal* 19 (1973) 3, 628–635. DOI: 10.1002/aic.690190332.
- [277] Grathwohl, P.: Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics. *Topics in Environmental Fluid Mechanics*, Bd. 1, Springer, Boston, 1998.
- [278] Gorbach, A., Stegmaier, M. und Eigenberger, G.: Measurement and Modeling of Water Vapor Adsorption on Zeolite 4A—Equilibria and Kinetics. *Adsorption* 10 (2004) 1, 29–46. DOI: 10.1023/B:ADSO.0000024033.60103.ff.
- [279] Richter, D.: *Mechanik der Gase. Springer-Lehrbuch*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [280] Garbis, P.: Gas Purification using pure Ionic Liquids and Ionic Liquid-Polymer Mixtures as Absorbents, Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2015.
- [281] Schleef, F.: Einfluss von Sauergas auf das Absorptionsverhalten von ionischen Flüssigkeiten: Absorption von Schwefeldioxid durch die IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], Masterarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2014.
- [282] Jung, Y.-H., Jung, J.-Y., Jin, Y.-R., Lee, B.-C., Baek, I.-H. und Kim, S.-H.: Solubility of Carbon Dioxide in Imidazolium-Based Ionic Liquids with a Methanesulfonate Anion. *Journal of Chemical & Engineering Data* 57 (2012) 12, 3321–3329. DOI: 10.1021/je3001377.
- [283] Shannon, M. S., Tedstone, J. M., Danielsen, S. P. O., Hindman, M. S., Irvin, A. C. und Bara, J. E.: Free Volume as the Basis of Gas Solubility and Selectivity in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 15, 5565–5576. DOI: 10.1021/ie202916e.
- [284] Stephan, P., Kabelac, S., Kind, M., Mewes, D., Schaber, K. und Wetzel, T.: *VDI-Wärmeatlas*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2019.



## Anhang

### A.1 Ergänzungen zu Kapitel 4: Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

Massenanteile der Siebfractionen des Kieselgel 90:

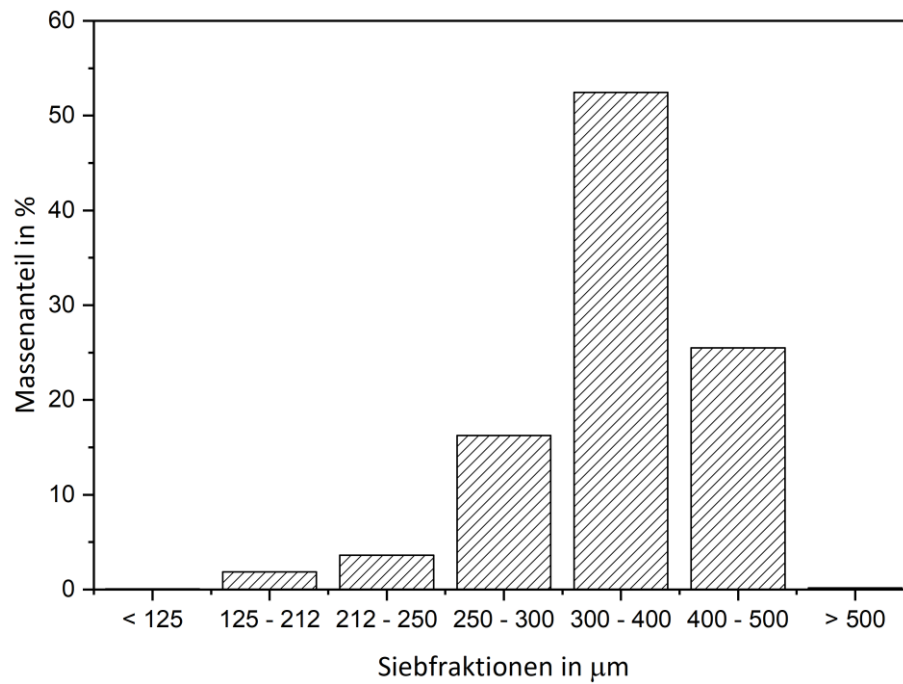


Abbildung A1.1: Erhaltene Siebfractionen des Kieselgel 90 bei einer gesiebten Probenmenge von 200 g mit der Analysesiebmaschine.

Verwendete Programmparameter in der Software Tiamo für die Karl-Fischer-Titration:

Tabelle A1.1: Verwendete Methodenparameter in der Software Tiamo™ (Version 1.2.1) für die Karl-Fischer-Titration mit dem Coulometer 831 KF der Firma Metrohm.

Parameter	Wert
Generatorstrom	auto
$I_{\text{pol}}$	10 $\mu\text{A}$
EP	50 mV
Regelbereich	70 mV
max. Geschwindigkeit	1500 $\mu\text{g min}^{-1}$
min. Geschwindigkeit	15 $\mu\text{g min}^{-1}$
Stoppkriterium	relativer Drift
relative Stoppdrift	5 $\mu\text{g min}^{-1}$
Extraktionszeit	10 s
Startdrift	7 $\mu\text{g min}^{-1}$
Driftkorrektur	automatisch

Das Gerät wurde mit einem Kalibrierstandard (Hydranal®-Water Standard 1.0) von Metrohm kalibriert.



## A.2 Ergänzungen zu Kapitel 5.1: Physikalische Eigenschaften und Struktur der Ausgangs- und der SILP-Materialien

Stickstoffphysisorptionsisothermen der reinen (unbeschichteten) Kieselgelträger:

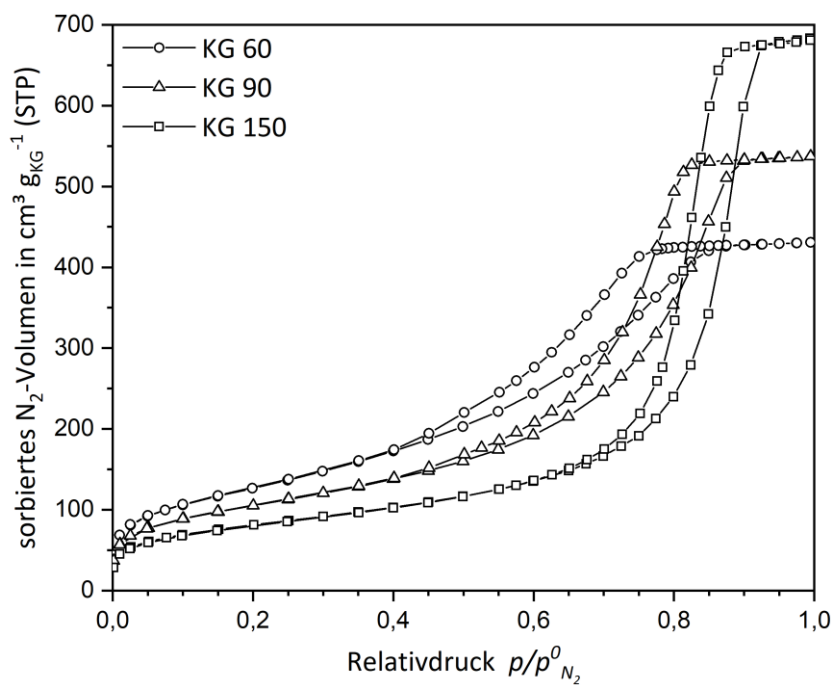
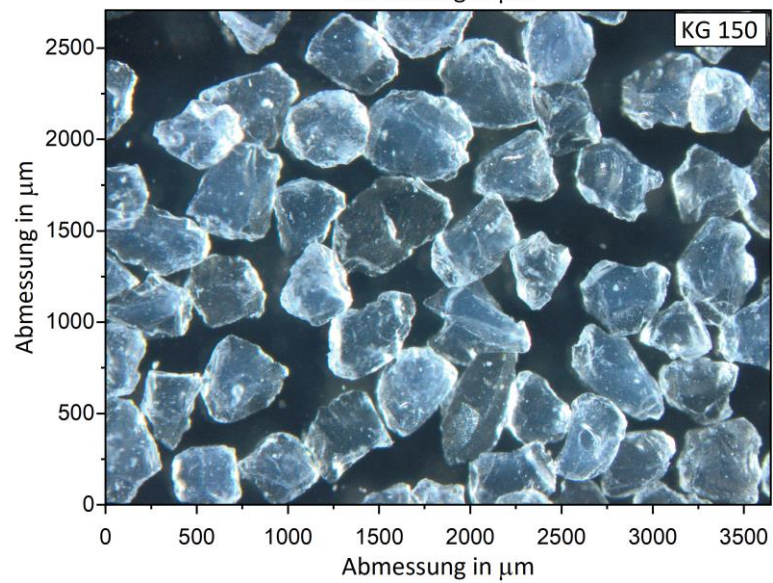
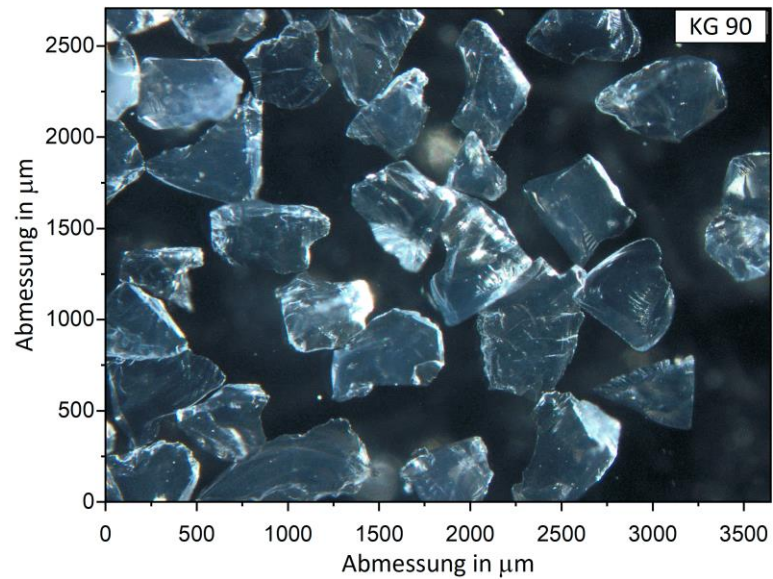
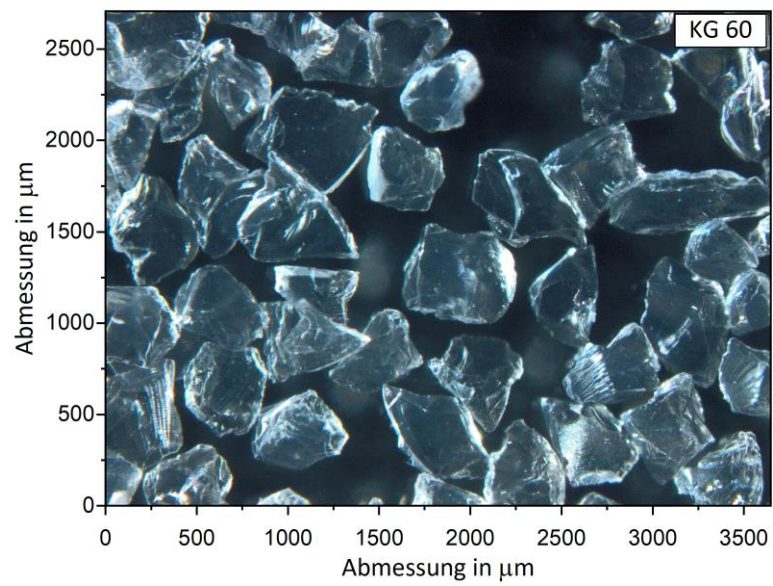


Abbildung A2.1: Stickstoffphysisorptionsisothermen der reinen (unbeschichteten) Kieselgelträgermaterialien.

Abbildung A2.2: Stereomikroskop-Aufnahmen der reinen (unbeschichteten) Kieselgele:



Abweichung vom Idealverhalten der [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O-Mischungen bei 25 °C:

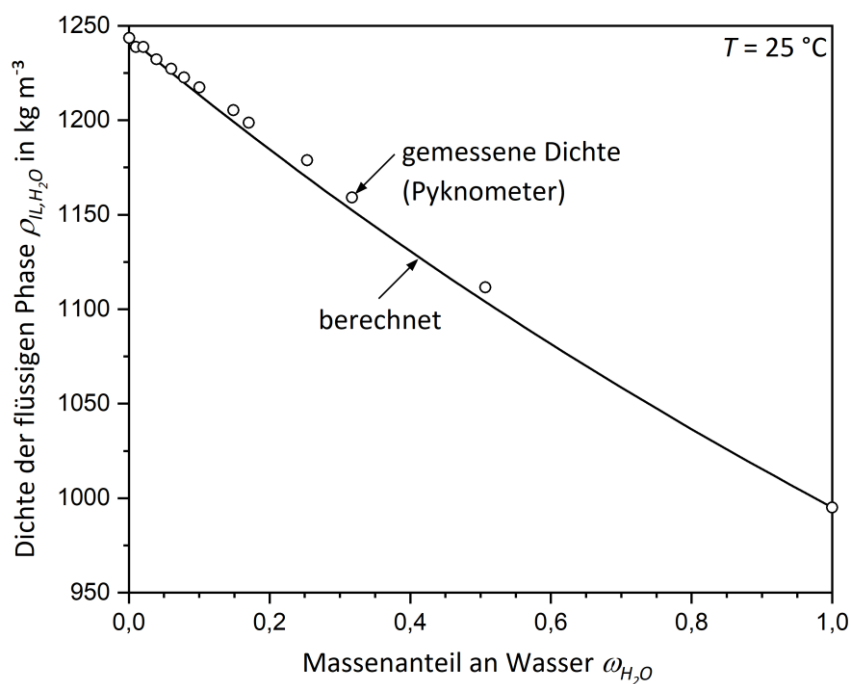


Abbildung A2.3: Dichte der binären [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]/H<sub>2</sub>O-Mischungen bei 25 °C. Vergleich der gemessenen Dichte mit der Berechnung aus der Dichte von reinem Wasser und der reinen IL gemäß  $\rho_{IL,H_2O} = (m_{IL} + m_{H_2O}) / (m_{IL}/\rho_{IL} + m_{H_2O}/\rho_{H_2O})$ . Die (maximale) Abweichung zwischen Messung und Berechnung beträgt etwa 1 %.

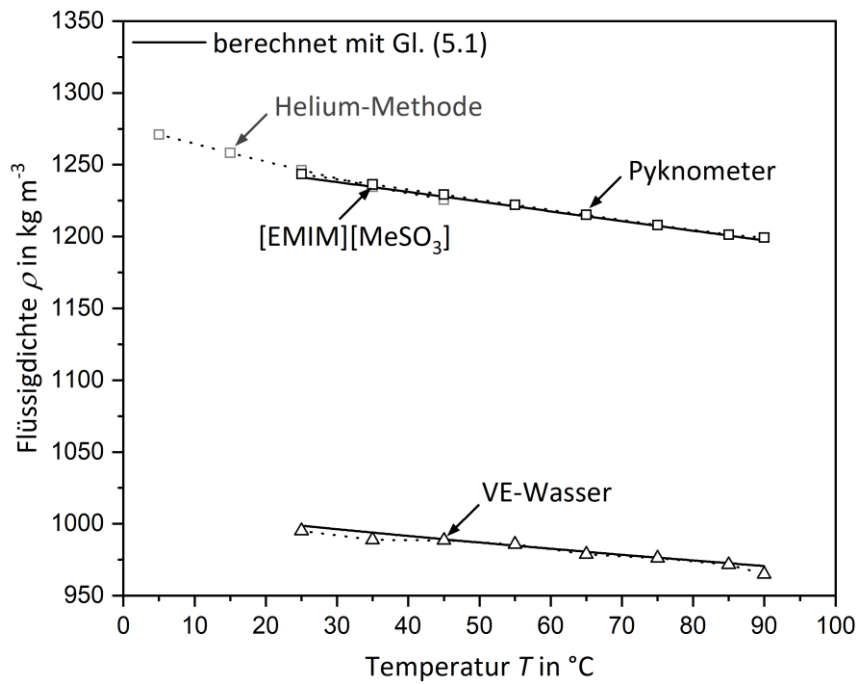
Dichte der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] als Funktion der Temperatur:

Abbildung A2.4: Dichte der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] gemessen mit dem Pyknometer und der Helium-Methode als Funktion der Temperatur. Zusätzlich ist die mit dem Pyknometer gemessene Reinstoffdichte für das verwendete VE-Wasser und die mit Gl. (5.1) berechneten Dichteverläufe der reinen IL ( $x_{H_2O} \approx 0$ ) und des VE-Wassers ( $x_{H_2O} = 1$ ) gezeigt.

Paritätsdiagramme der aus den Massenanteilen von Stickstoff (N) und Schwefel (S) berechneten IL-Porenfüllgrade der SILP-Materialien:

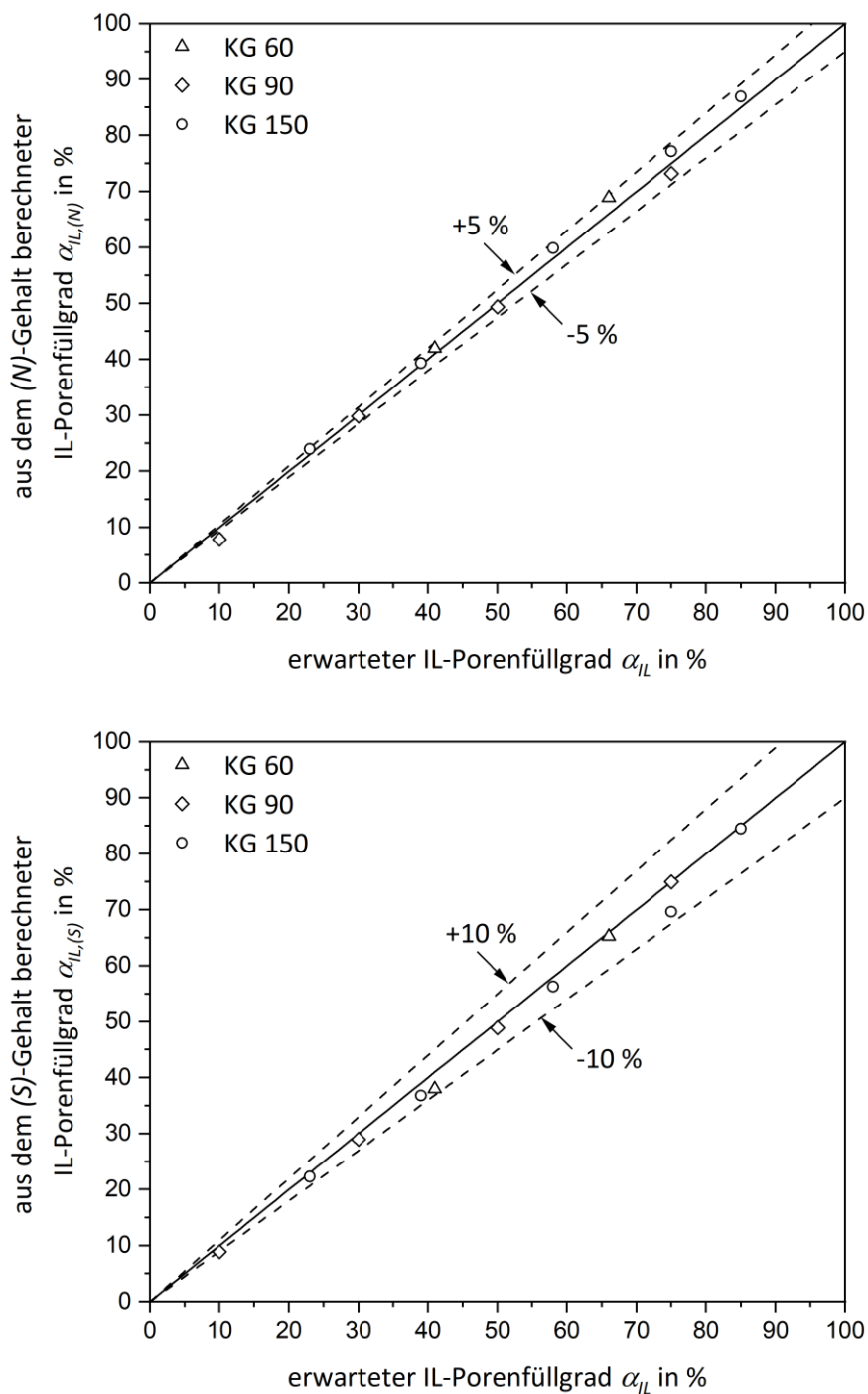


Abbildung A2.5: Paritätsdiagramme der aus den Stickstoff (N)- (oben) und Schwefel (S)-Gehalten (unten) der SILP-Materialien ermittelten IL-Porenfüllgrade im Vergleich zu den erwarteten Porenfüllgraden.

Paritätsdiagramm der aus der Stickstoffphysisorption ermittelten IL-Porenfüllgrade:

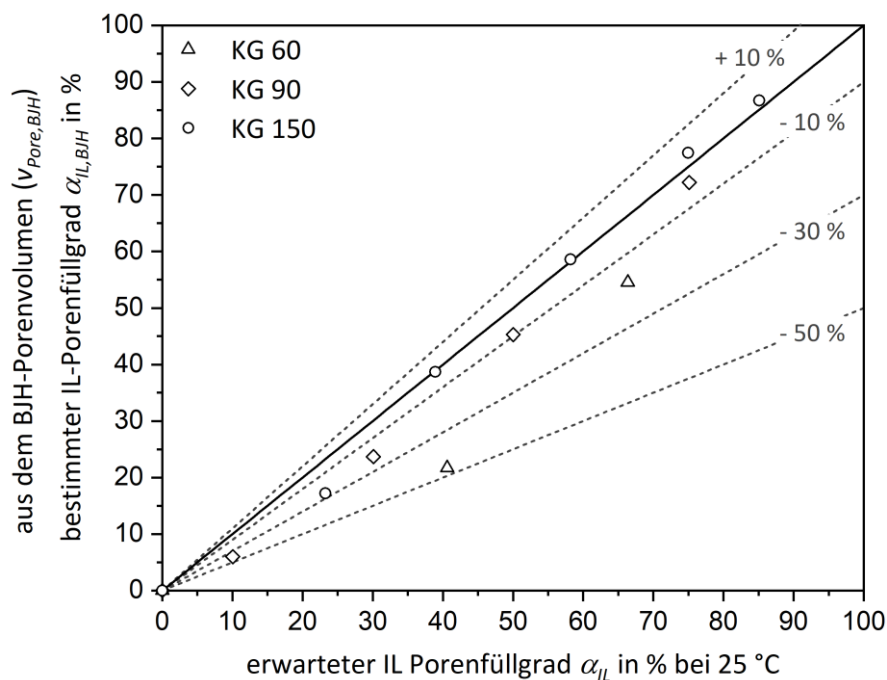


Abbildung A2.6: Paritätsdiagramm der über die N<sub>2</sub>-Physisorption, d.h. aus dem BJH-Porenvolumen der SILP-Materialien ermittelten IL-Porenfüllgrade im Vergleich zu den erwarteten (berechneten) Porenfüllgraden.

Tendenz des mittleren Porendurchmessers und der C-Konstanten aus dem BET-Modell mit steigender IL-Beladung  $\theta$ :

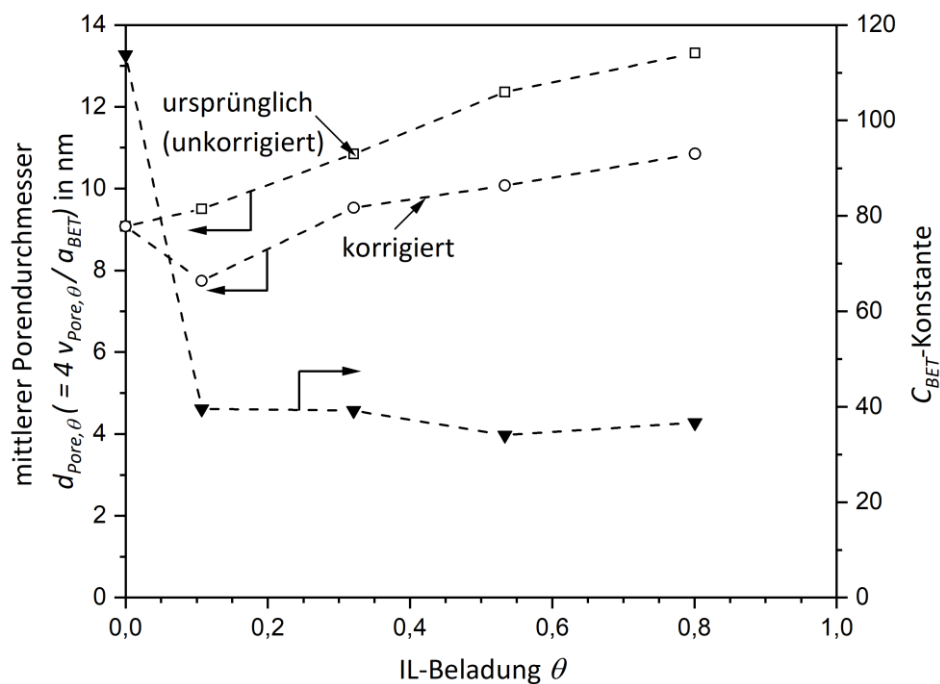


Abbildung A2.7: Mittlerer Porendurchmesser und  $C_{BET}$ -Konstante als Funktion der IL-Beladung der Proben der auf KG 90 geträgerten ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>].

### A.3 Ergänzungen zu Kapitel 5.2: Sorptionsgleichgewichte von Wasserdampf

Wasserdampfadsorptionsisothermen der reinen (unbeschichteten) Kieselgele bei 25 °C:

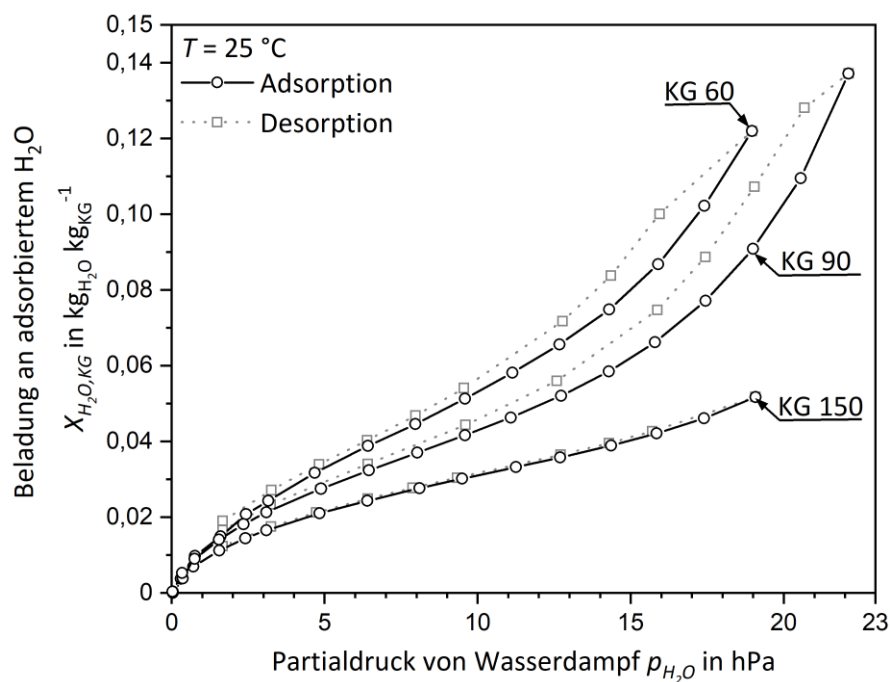


Abbildung A3.1: Wasserdampfadsorptionsisothermen der reinen (unbeschichteten) Kieselgele bei 25 °C, aufgetragen in Masse an adsorbiertem Wasser pro Masse an Kieselgel. Die schwarzen Datenpunkte (Kreis) repräsentieren den Adsorptionsast und die grauen (Quadrat) den Desorptionsast.

Erste und zweite Ableitung der GAB-Isotherme für die Absorption von  $H_2O$  in  $[EMIM][MeSO_3]$ :

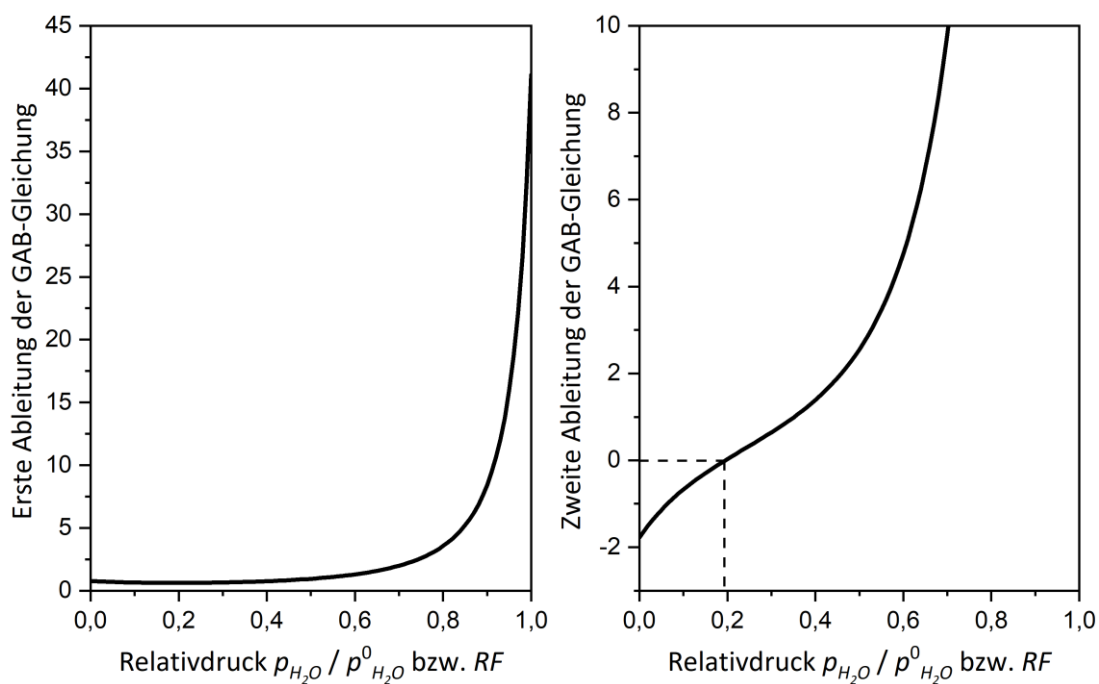


Abbildung A3.2: Erste und zweite Ableitung der GAB-Isotherme für die Absorption von Wasserdampf in der reinen IL  $[EMIM][MeSO_3]$  gemäß Gl. (2.8) und den Parametern in Tabelle 5.4.



Vergleich der GAB-Isotherme mit Korrelationen aus der Literatur für die Absorption von Wasser in reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei 25 °C:

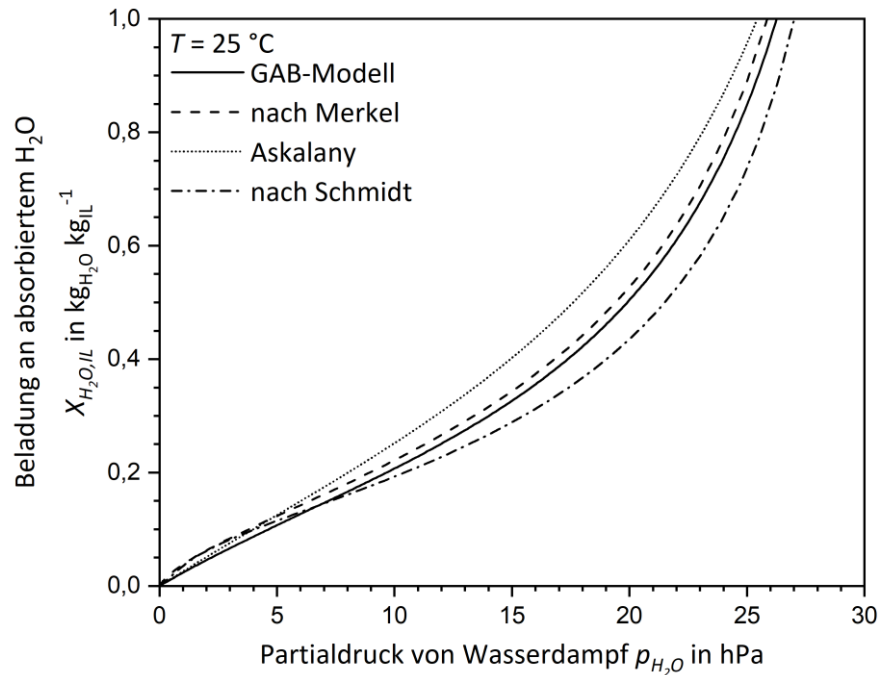


Abbildung A3.3: Vergleich der GAB-Isotherme gemäß Gl. (2.8) und den Parametern in Tabelle 5.4 mit der GAB-Isotherme mit den Parametern von Askalany [90] und den aus den Korrelationen des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes berechneten Sorptionsisothermen nach Schmidt [132] und Merkel [116] für die (Ab-)Sorption von Wasserdampf der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei einer Temperatur von 25 °C.

Betrachtung des Einflusses der Temperatur für die Desorption von Wasserdampf aus der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>]:

Für die mathematische Lösung der GAB-Isotherme nach dem Wasserpartialdruck  $p_{H_2O}$  ist eine Korrelation für den Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf mit analytischer Lösung erforderlich. Zu diesem Zweck wurde die folgende Korrelation gewählt:

$$p_{H_2O}^0(T) = A \cdot 10^{\left(\frac{m \cdot T}{T + T_n}\right)} \quad (A2.1)$$

Hier ist  $p_{H_2O}^0$  der Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf in hPa bei der Temperatur  $T$  in °C. Für den Temperaturbereich von 0 bis 200 °C betragen die Werte der Konstanten:  $A = 6,089613$ ,  $m = 7,33502$ ,  $T_n = 230,3921$ . Der maximale Fehler der Korrelation beträgt 0,368 %.

Die nachfolgenden Abbildungen wurden durch die Lösung der GAB-Isotherme für reines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] gemäß Gl. (2.8) mit den Parametern in Tabelle 5.4 und der Korrelation A2.1 erzielt.

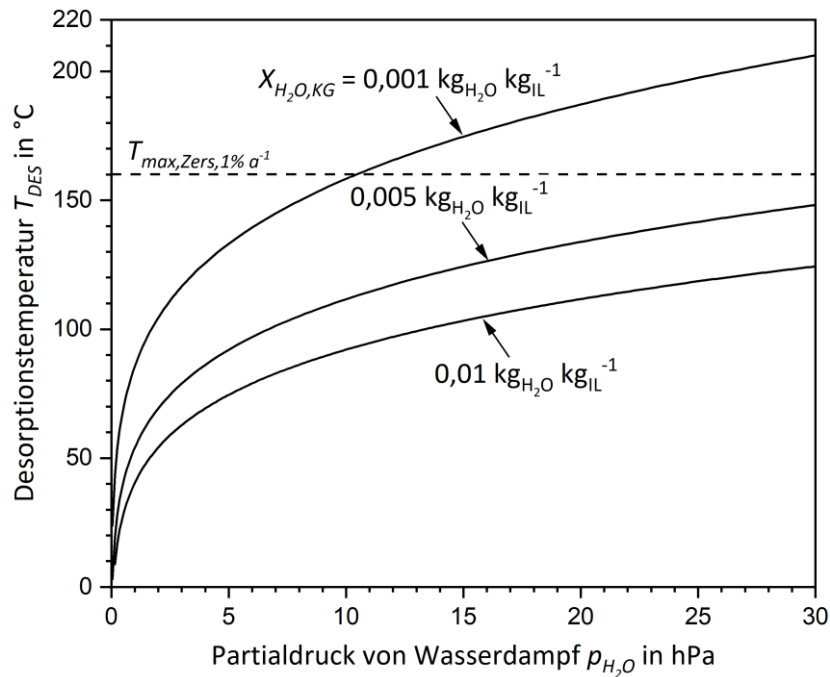


Abbildung A3.4: Erforderliche Desorptionstemperatur für residuale Wasserdampfbeladungen von 0,01, 0,05 und 0,001  $\text{kg}_{H_2O} \text{ kg}_{IL}^{-1}$  bei anliegendem Partialdruck  $p_{H_2O}$ . Zusätzlich ist die maximale industrielle Anwendungstemperatur für 1 % Zersetzung pro Jahr ( $160^{\circ}\text{C}$ ) eingezeichnet.

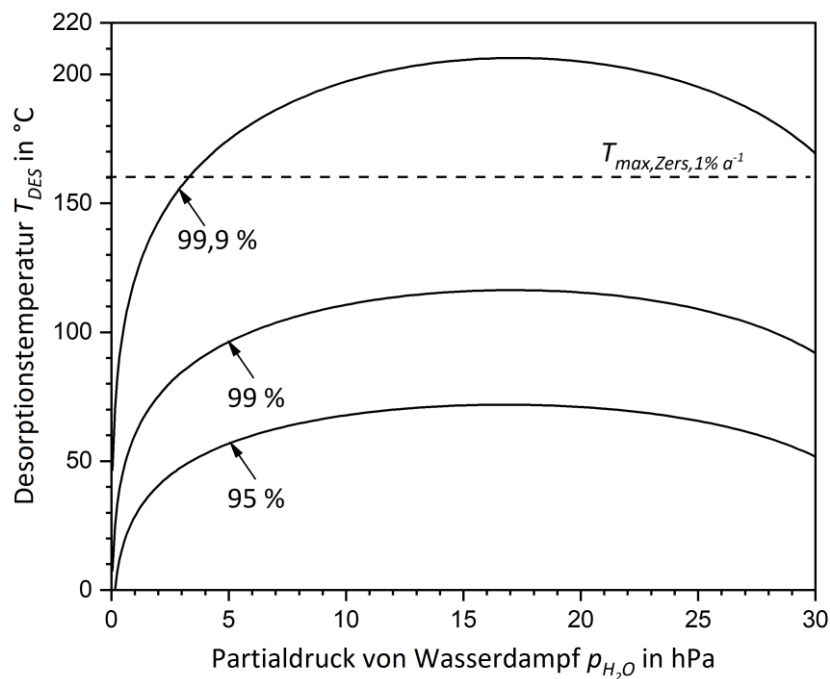


Abbildung A3.5: Erforderliche Desorptionstemperatur für die Abtrennung von 99,9 %, 99 % und 95 % der im Gleichgewicht aufgenommenen Massenbeladung an Wasserdampf beim anliegenden Partialdruck  $p_{H_2O}$ . Zusätzlich ist die maximale industrielle Anwendungstemperatur für 1 % Zersetzung pro Jahr gezeigt.

Wasserdampfsorptionsisothermen der SILP-Materialien mit dem Trägermaterial Kieselgel 90 und den IL-Beladungen  $\theta$  bei 25 °C:

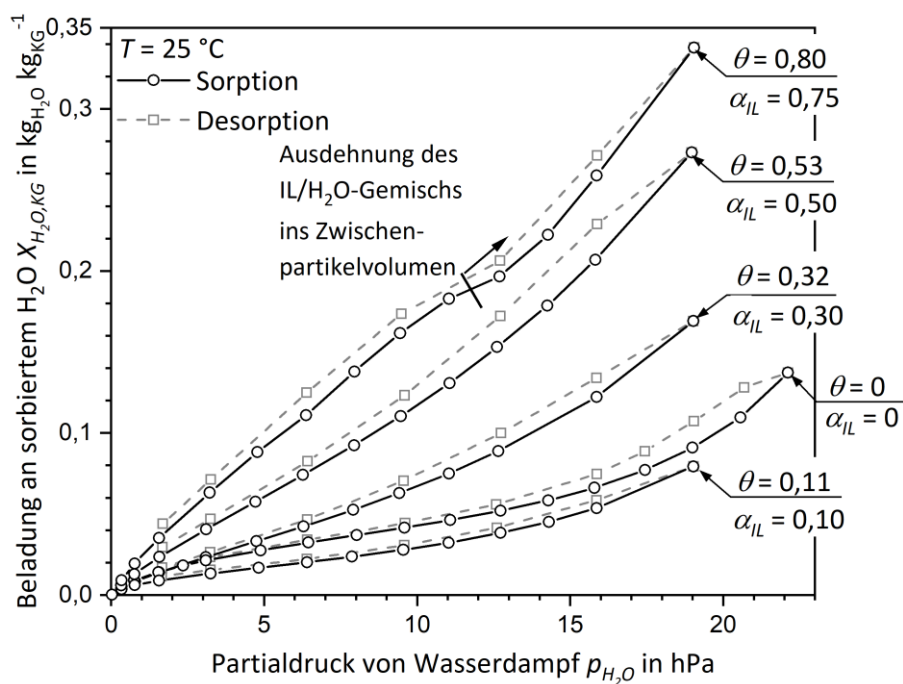


Abbildung A3.6: Wasserdampfsorptionsisothermen der SILP-Materialien aus der ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] geträgert auf dem Kieselgel 90 mit IL-Beladungen  $\theta$  von 0,11 bis 0,80 ( $\text{kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) bei 25 °C. Die Sorptionskapazität an Wasserdampf der SILP-Materialien wurde auf die jeweilige Trockenmasse des Kieselgelträgers normiert. Den jeweiligen IL-Beladungen sind dabei die anfänglichen Porenfüllgrade an  $\alpha_{\text{IL}}$  zugeordnet.

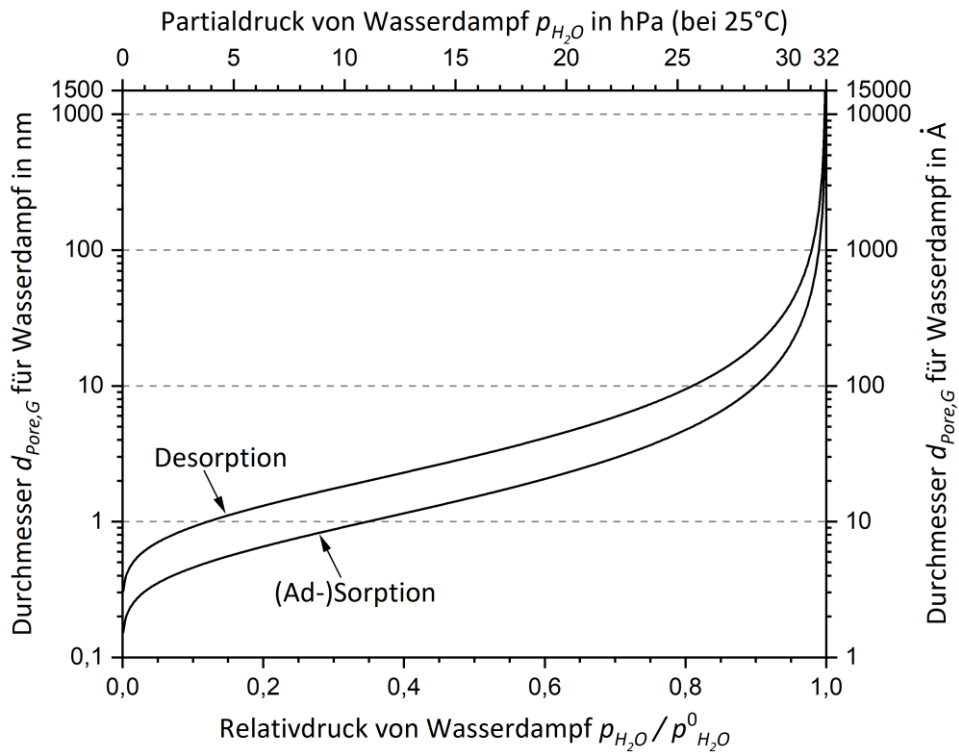
(Kapillar-)Durchmesser für das Einsetzen der Kapillarkondensation von Wasserdampf bei 25 °C:

Abbildung A3.7: Durchmesser  $d_{pore,G}$  ( $= 2 r_{pore,G}$ ) für das Einsetzen von Kapillarkondensation für Wasserdampf bei 25 °C; berechnet gemäß den Gleichungen (2.5) und (2.6) für die (Ad-)Sorption und die Desorption.

## A.4 Ergänzungen zu Kapitel 5.3: Kinetische Untersuchungen zur Wasserdampfsorption

### Mittlere freie Weglänge von Wasserdampf in Stickstoff:

Die Berechnung der mittleren freien Weglänge  $\Lambda$  für Wasserdampf im Trägergas Stickstoff erfolgt gemäß dem von Richter [279] beschriebenen Vorgehen.

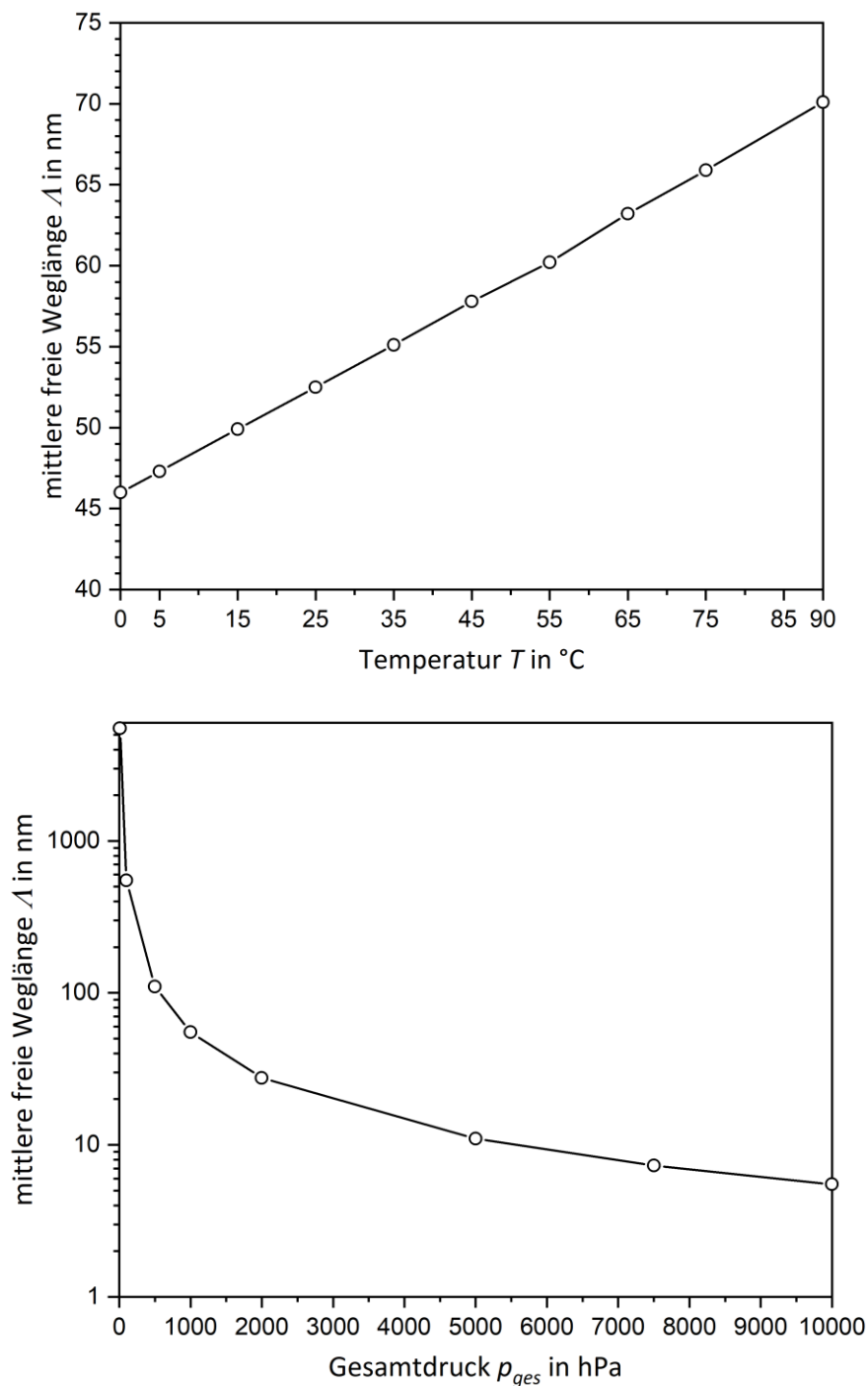


Abbildung A4.1: Mittlere freie Weglänge  $\Lambda$  von Wasserdampf in Stickstoff für Temperaturen von 0 bis 90 °C (oben) und für Gesamtdrücke von 0 bis 10 bar (unten).

Stickstoffphysisorptionsisothermen des unbeschichteten und des mit der ionischen Flüssigkeit [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] beschichteten Einzelpartikels:

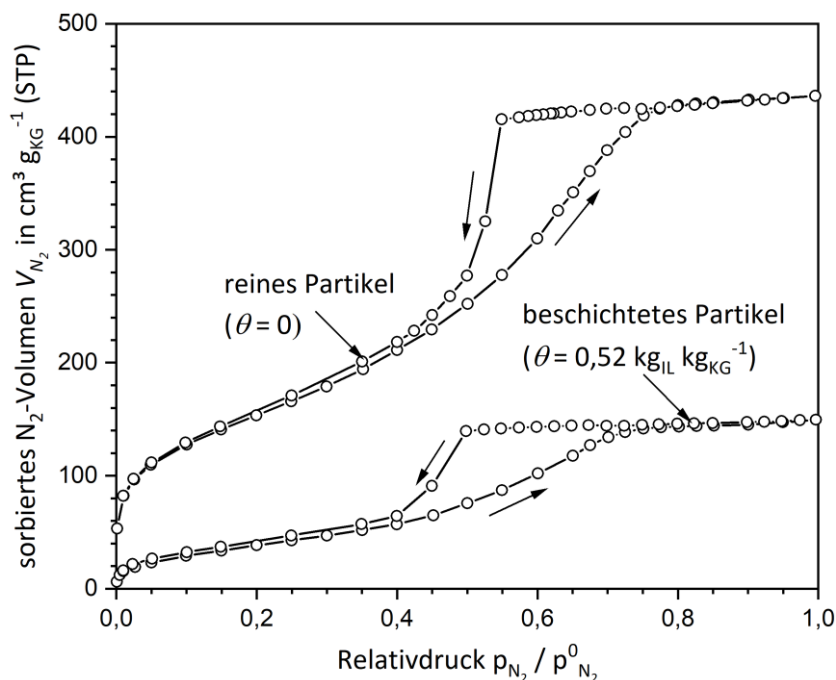


Abbildung A4.2: Stickstoffphysisorptionsisothermen des Einzelpartikels im reinen unbeschichteten Zustand ( $\theta = 0$ ) und im mit IL beschichteten Zustand mit einer Beladung von  $\theta = 0,52 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ .

Kumulatives Porenvolumen des unbeschichteten und des mit IL beschichteten Einzelpartikels:

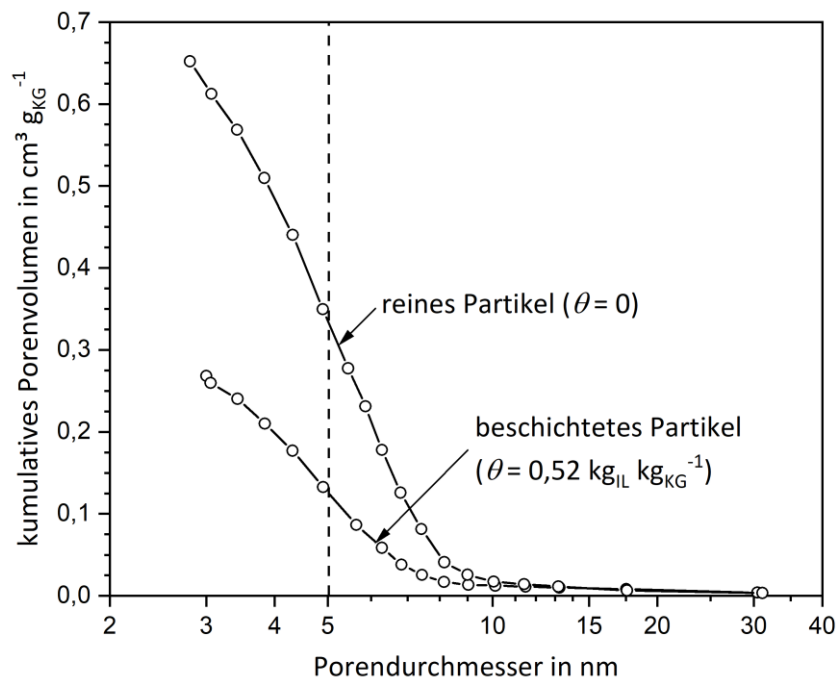


Abbildung A4.3: kumulatives (BJH-)Porenvolumen des reinen unbeschichteten ( $\theta = 0$ ) und des mit IL beschichteten Einzelpartikels mit einer Beladung von  $\theta = 0,52 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ .

Zeitliche Verläufe der Masse und der Temperatur des unbeschichteten und des mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] beschichteten Einzelpartikels während der Wasserdampfsorption in der Thermowaage:

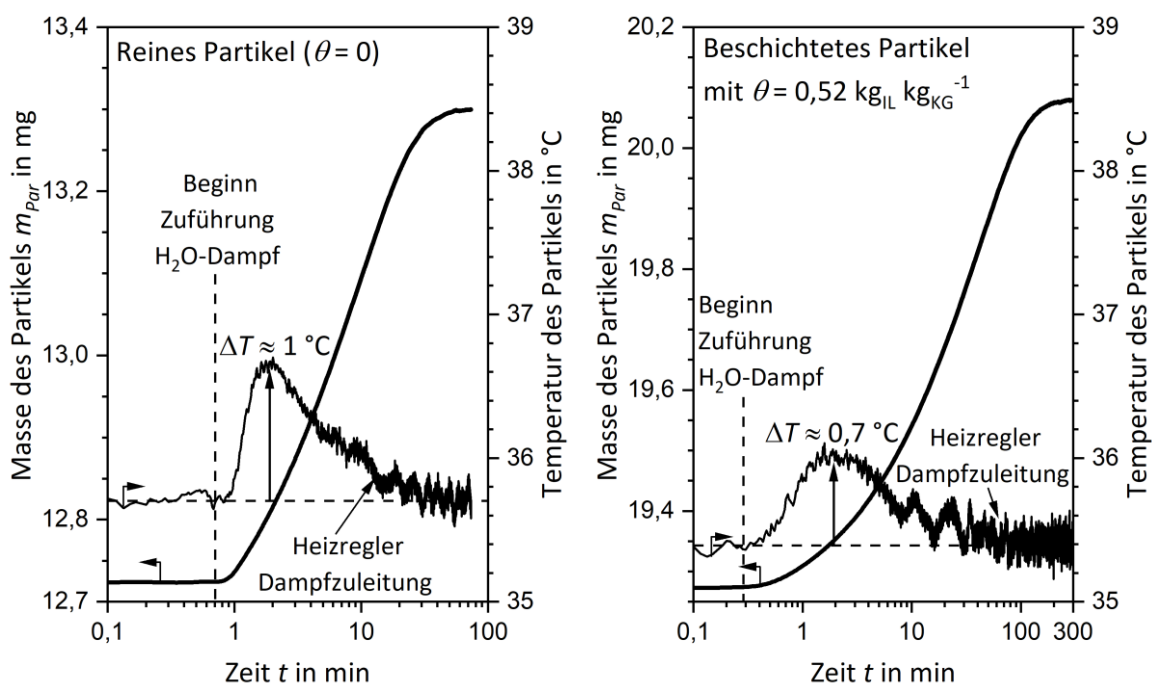


Abbildung A4.4: In der Thermowaage gemessene zeitliche Verläufe der Partikelmasse und der Partikeltemperatur für das reine (unbeschichtete) und das beschichtete Einzelpartikel ( $\theta = 0,52 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) während des Sorptionsvorgangs von Wasserdampf. Die anfängliche Partikeltemperatur betrug etwa 35 °C. Der Zeitpunkt ab dem das Partikel mit feuchtem Stickstoff ( $\dot{V}_{\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}} = 150 \text{ ml min}^{-1}$  bezogen auf 20 °C und 1013 hPa) umströmt wurde ist jeweils markiert.

Freundlich-Parameter von Kieselgel 150 und seinen Beschichtungen mit IL-Beladungen  $\theta$  bei 35 °C:Tabelle A4.1: Freundlich-Parameter der Sorption von Wasserdampf für das (unbeschichtete) Kieselgel 150 und seinen Beschichtungen mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit IL-Beladungen  $\theta$  bei 35 °C ( $R^2 \geq 0,999$ ).

$\theta$ in kg <sub>IL</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>	0	0,32	0,53	0,80	1,03	1,17
$a_f \cdot 10^{-3}$ in kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup> hPa <sup>-b<sub>f</sub></sup>	6,21	6,10	8,50	14,5	18,5	22,5
$b_f$	0,57	0,80	0,87	0,84	0,84	0,78

Freundlich-Parameter von Kieselgel 60 und seinen Beschichtungen mit IL-Beladungen  $\theta$  bei 35 °C:Tabelle A4.2: Freundlich-Parameter der Sorption von Wasserdampf für das (unbeschichtete) Kieselgel 60 und seinen Beschichtungen mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit IL-Beladungen  $\theta$  bei 35 °C ( $R^2 \geq 0,999$ ).

$\theta$ in kg <sub>IL</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>	0	0,32	0,53
$a_f \cdot 10^{-3}$ in kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup> hPa <sup>-b<sub>f</sub></sup>	7,5	5,8	9,4
$b_f$	0,67	0,84	0,85

Freundlich-Parameter von Kieselgel 90 und seinen Beschichtungen mit IL-Beladungen  $\theta$  bei 35 °C:Tabelle A4.3: Freundlich-Parameter der Sorption von Wasserdampf für das (unbeschichtete) Kieselgel 90 und seinen Beschichtungen mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit IL-Beladungen  $\theta$  bei 35 °C ( $R^2 \geq 0,999$ ).

$\theta$ in kg <sub>IL</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup>	0	0,11	0,32	0,53	0,80
$a_f \cdot 10^{-3}$ in kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup> hPa <sup>-b<sub>f</sub></sup>	7,2	5,5	6,0	10,0	13,9
$b_f$	0,63	0,55	0,80	0,83	0,87



In den Festbettversuchen aufgenommene Sättigungsbeladungen an Wasserdampf und Wasserdampfsorptionsisothermen für das reine (unbeschichtete) Kieselgel 60 und seinen Beschichtungen mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit Beladungen  $\theta$  (kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) bei 35 °C:

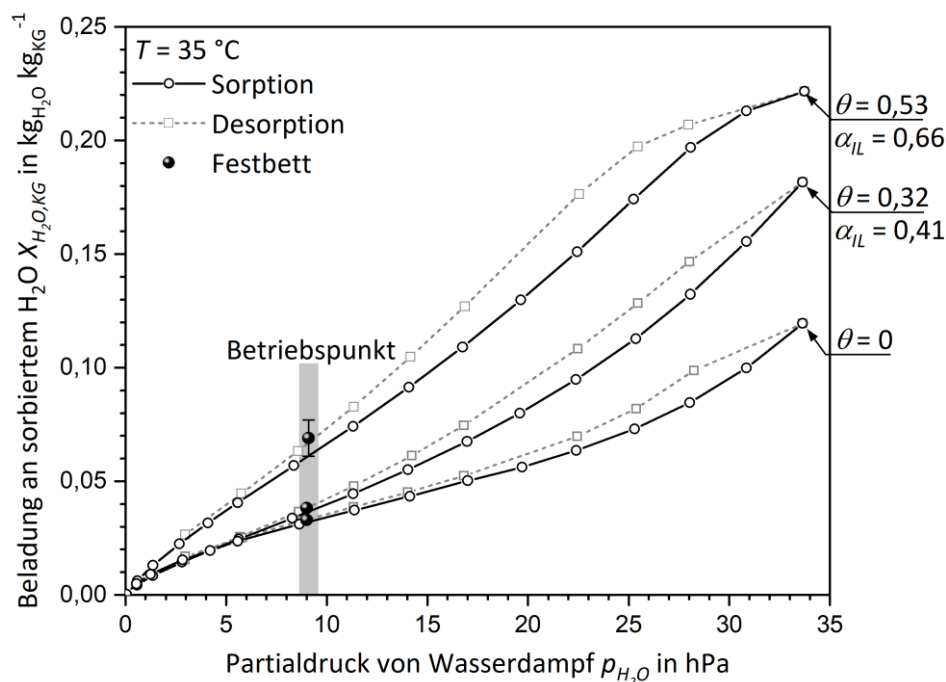


Abbildung A4.5: Durch die integrale Massenbilanz bestimmte Sättigungsmassenbeladungen an aufgenommenem Wasserdampf in den Sorptionsversuchen im Festbett für das Kieselgel 60 und seinen Beschichtungen mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit IL-Beladungen  $\theta$  bei 35 °C. Zusätzlich sind die volumetrisch gemessenen Wasserdampfsorptionsisothermen der Proben bei 35 °C dargestellt. Für die Probe mit  $\theta = 0,53$  (kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) ist zusätzlich das Fehlerintervall für die (in der 4 mm Kolonne beobachtete) Schwankung des Volumenstroms von  $\pm 5\%$  und einem Fehler des Feuchtsensors von  $\pm 1\%$  RF gezeigt.

In den Festbettversuchen aufgenommene Sättigungsbeladungen an Wasserdampf und Wasserdampfsorptionsisothermen für das reine (unbeschichtete) Kieselgel 90 und seinen Beschichtungen mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit Beladungen  $\theta$  (kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) bei 35 °C:

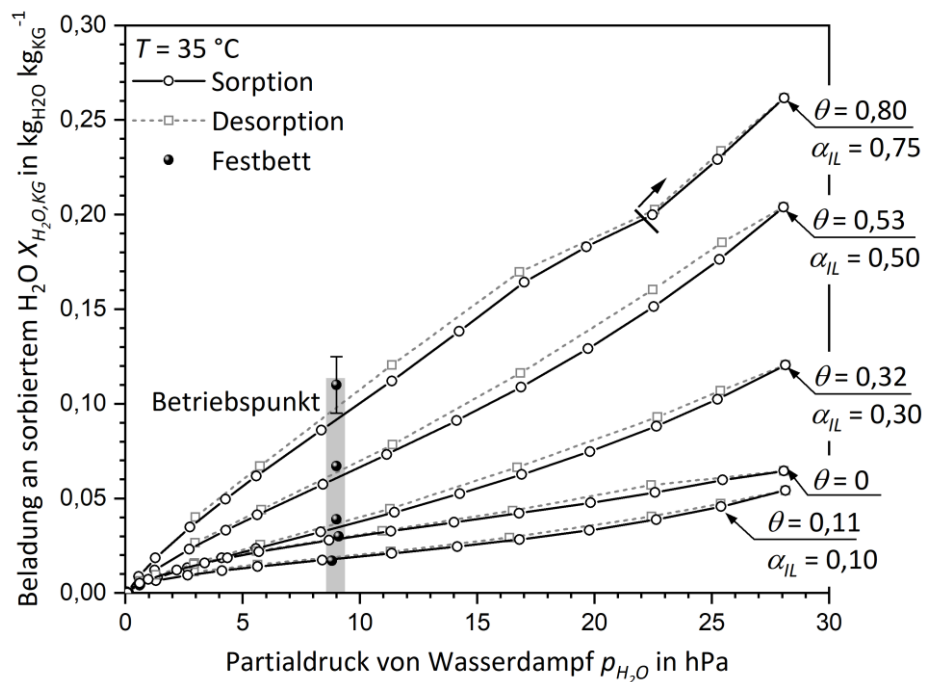


Abbildung A4.6: Durch die integrale Massenbilanz bestimmte Sättigungsmassenbeladungen an aufgenommenem Wasserdampf in den Sorptionsversuchen im Festbett für Kieselgel 90 und seinen Beschichtungen mit der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit IL-Beladungen  $\theta$  bei 35 °C. Zusätzlich sind die volumetrisch gemessenen Wasserdampfsorptionsisothermen der Proben bei 35 °C dargestellt. Für die Probe mit  $\theta = 0,80$  (kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) ist zusätzlich das Fehlerintervall für die (in der 4 mm Kolonne beobachtete) Schwankung des Volumenstroms von  $\pm 5$  % und einem Fehler des Feuchtsensors von  $\pm 1$  % RF gezeigt.

In den Festbettversuchen aufgenommene Sättigungsbeladungen an Wasserdampf pro Masse an geträgerter IL für die SILP-Proben mit IL-Beladungen  $\theta$  ( $\text{kg}_{\text{IL}} \text{kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) von 0,32 und 0,53 auf den verschiedenen Kieselgelträgern bei 35 °C:

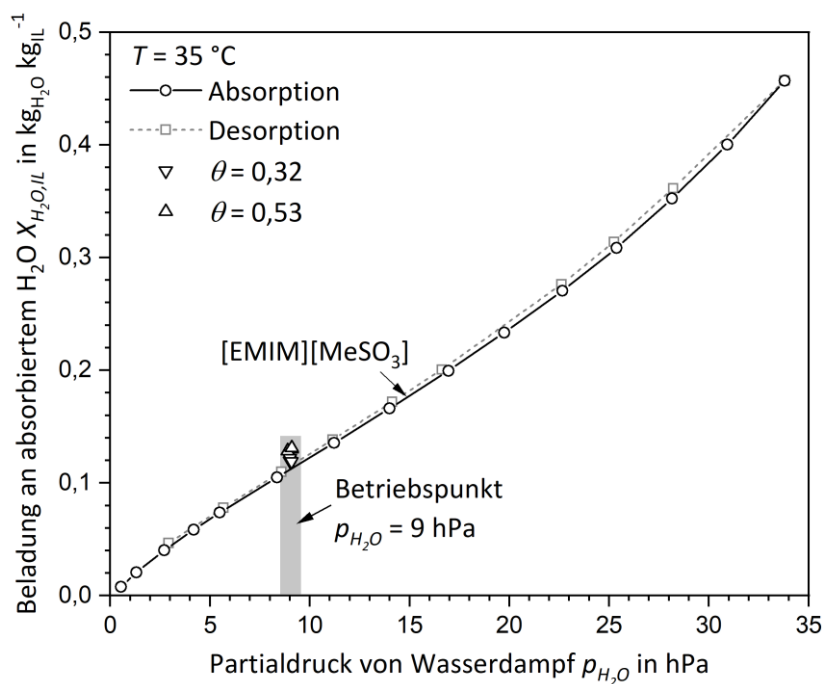


Abbildung A4.7: Durch die integrale Massenbilanz der Sorptionsversuche im Festbett bestimmte Sättigungsmassenbeladungen an aufgenommenem Wasserdampf pro Masse an imprägnierter IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] für die SILP-Materialien mit IL-Beladungen  $\theta$  von 0,32 ( $\text{kg}_{\text{IL}} \text{kg}_{\text{KG}}^{-1}$ ) und 0,53 auf den verschiedenen Trägermaterialien bei 35 °C. Zusätzlich ist die volumetrisch gemessene Wasserdampfsorptionsisotherme der reinen IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] bei 35 °C gezeigt.

Abschnittsweise definierte Sorptionsisotherme für Wasserdampf des SILP-Materials mit einer IL-Massenbeladung von 0,80 (kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) auf Kieselgel 150 bei 35 °C:

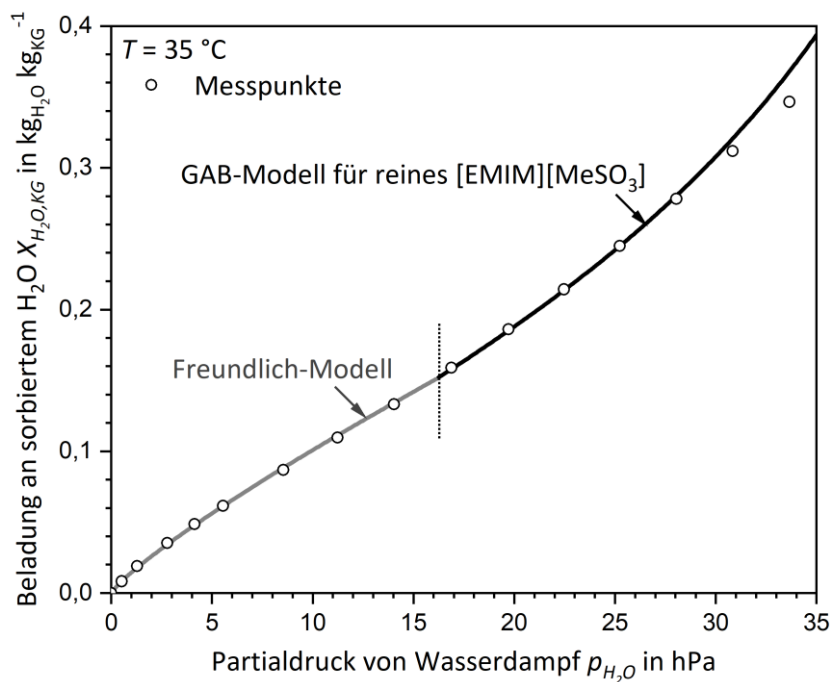


Abbildung A4.8: Abschnittsweise definierte Wasserdampfsorptionsisotherme nach Gl. (5.27) für die geträgerte IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit einer IL-Beladung von 0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> auf Kieselgel 150 bei 35 °C. Der Übergang von der Freundlich-Isotherme (grau) zur Berechnung aus der GAB-Isotherme für reines [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] (schwarz) ist markiert (ca. 16 hPa).

Freundlich-Parameter für die Wasserdampfsorptionsisotherme des SILP-Materials mit einer IL-Beladung von 0,80 (kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) auf Kieselgel 150 für Temperaturen von 25 bis 75 °C:

Tabelle A4.4: Freundlich-Parameter des SILP-Materials mit einer IL-Beladung von 0,80 auf Kieselgel 150 für Temperaturen von 25 bis 75 °C (R<sup>2</sup> ≥ 0,999).

T in °C	25	35	55	75
$a_f \cdot 10^{-3}$ in kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sub>KG</sub> <sup>-1</sup> hPa <sup>-b<sub>f</sub></sup>	24,0	14,5	5,5	2,7
$b_f$	0,83	0,84	0,84	0,84

Versuche der Regenerierfähigkeit des mit Wasserdampf gesättigten SILP-Materials mit einer Beladung der IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] von 0,80 (kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup>) auf Kieselgel 150 im Festbett mit dem Temperaturwechselverfahren:

a) Erwärmung auf 90 °C:

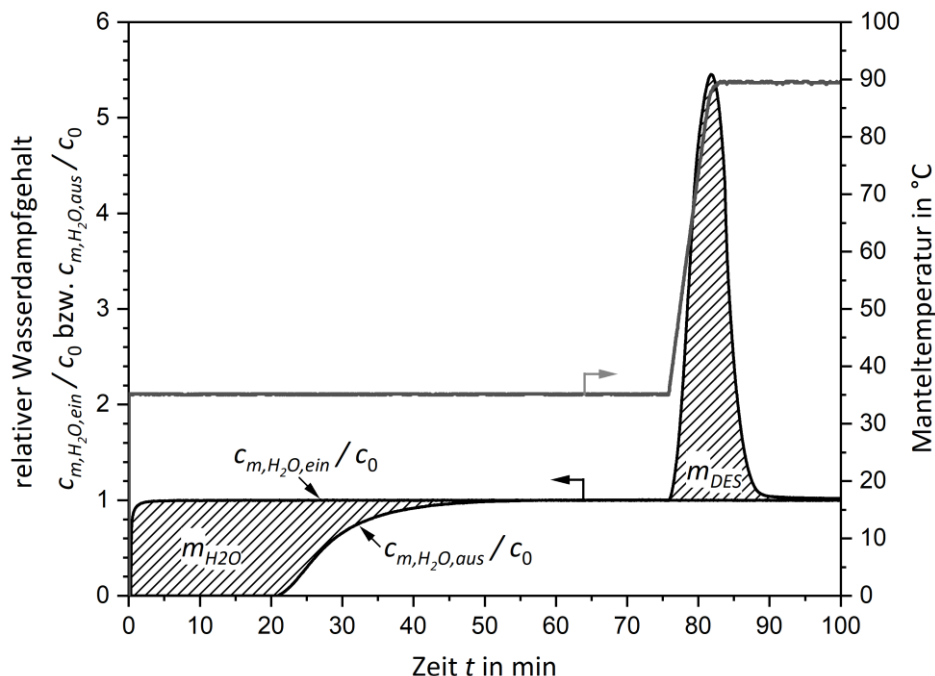


Abbildung A4.9: Messdurchlauf eines Sorption-Desorption-Zyklus an Wasserdampf für die geträgerte IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit einer Beladung von 0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> auf Kieselgel 150. Aufgetragen sind der relative Wasserdampfgehalt und die Manteltemperatur der Sorptionskolonne. Die Sorption wurde bei 35 °C und einem Wasserdampfeingangspartialdruck von 9 hPa durchgeführt ( $c_0 \approx 7 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Nm}^{-3}$ ); die Regeneration erfolgte durch Erwärmung des Heizfluides im durchströmten (Außen-)Mantel auf 90 °C bei unverändertem Wasserdampfeingangspartialdruck und Volumenstrom ( $u_L = 16,7 \text{ cm s}^{-1}$  (STP)). Die schraffierten Flächen kennzeichnen die bei der Sorption aufgenommene Massenbeladung an Wasserdampf (pro Trockenmasse des porösen Trägermaterials Kieselgel 150)  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,097 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  und den durch die Temperaturerhöhung freigesetzten bzw. desorbierten Anteil der Wassermassenbeladung  $m_{\text{DES}} = 0,93 m_{\text{H}_2\text{O}}$ . Beide Beladungen wurden über die integrale Massenbilanz der Kolonne bestimmt.

b) Erwärmung auf 100 °C:

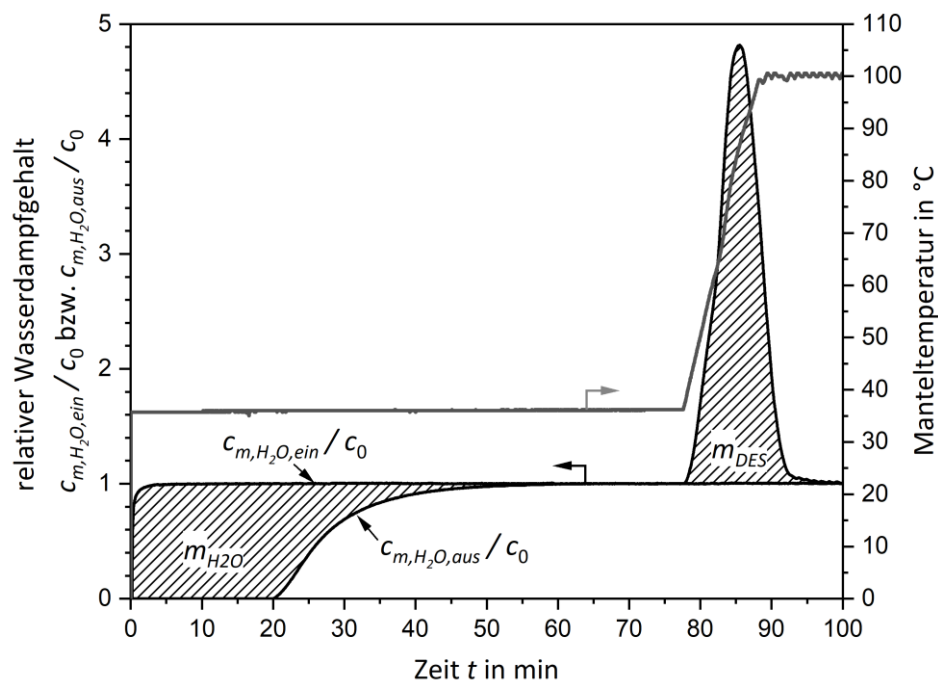


Abbildung A4.10: Messdurchlauf eines Sorption-Desorption-Zyklus an Wasserdampf für die geträgerte IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit einer Beladung von 0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> auf Kieselgel 150. Aufgetragen sind der relative Wasserdampfgehalt und die Manteltemperatur der Sorptionskolonne. Die Sorption wurde bei 35 °C und einem Wasserdampfingangsdruck von 9 hPa durchgeführt ( $c_0 \approx 7 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Nm}^{-3}$ ); die Regeneration erfolgte durch Erwärmung des Heizfluides im durchströmten (Außen-)Mantel auf 100 °C bei unverändertem Wasserdampfingangsdruck und Volumenstrom ( $u_L = 16,9 \text{ cm s}^{-1}$  (STP)). Die schraffierten Flächen kennzeichnen die bei der Sorption aufgenommene Massenbeladung an Wasserdampf (pro Trockenmasse des porösen Trägermaterials Kieselgel 150)  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,099 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  und den durch die Temperaturerhöhung freigesetzten bzw. desorbierten Anteil der Wassermassenbeladung  $m_{\text{DES}} = 0,93 m_{\text{H}_2\text{O}}$ . Beide Beladungen wurden über die integrale Massenbilanz der Kolonne bestimmt.

c) Erwärmung auf 110 °C:

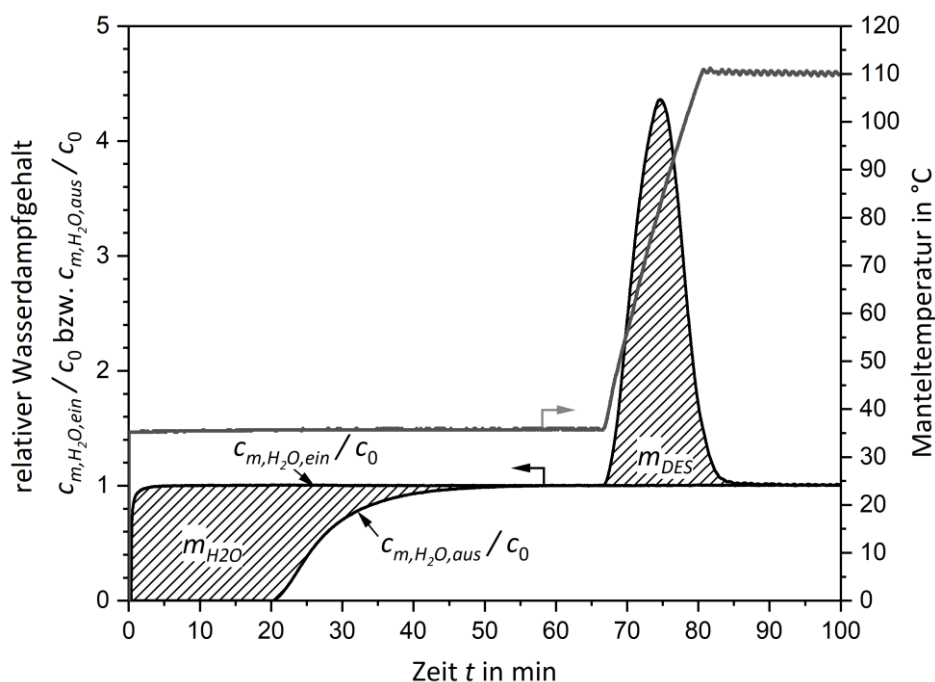


Abbildung A4.11: Messdurchlauf eines Sorption-Desorption-Zyklus an Wasserdampf für die geträgerte IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit einer Beladung von 0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> auf Kieselgel 150. Aufgetragen sind der relative Wasserdampfgehalt und die Manteltemperatur der Sorptionskolonne. Die Sorption wurde bei 35 °C und einem Wasserdampfingangsdruck von 9 hPa durchgeführt ( $c_0 \approx 7 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Nm}^{-3}$ ); die Regeneration erfolgte durch Erwärmung des Heizfluides im durchströmten (Außen-)Mantel auf 110 °C bei unverändertem Wasserdampfingangsdruck und Volumenstrom ( $u_L = 16,9 \text{ cm s}^{-1}$  (STP)). Die schraffierten Flächen kennzeichnen die bei der Sorption aufgenommene Massenbeladung an Wasserdampf (pro Trockenmasse des porösen Trägermaterials Kieselgel 150)  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,097 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  und den durch die Temperaturerhöhung freigesetzten bzw. desorbierten Anteil der Wassermassenbeladung  $m_{\text{DES}} = 0,97 m_{\text{H}_2\text{O}}$ . Beide Beladungen wurden über die integrale Massenbilanz der Kolonne bestimmt.

Desorptions- und Zersetzungsverhalten der geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit einer IL-Beladung von 0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> auf Kieselgel 150 nach vorheriger Sorption mit bzw. Beladung an Wasserdampf bei einem Partialdruck von 9 hPa und 35 °C:

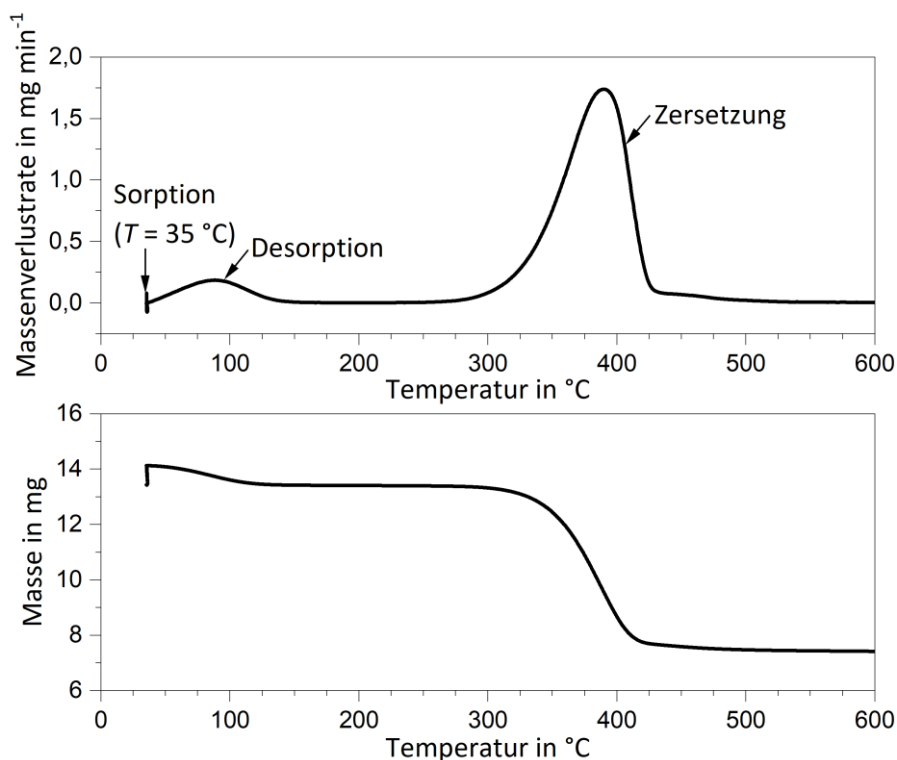


Abbildung A4.12: Desorptions- und Zersetzungsverhalten der geträgerten IL [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] mit einer IL-Beladung von 0,80 kg<sub>IL</sub> kg<sub>KG</sub><sup>-1</sup> auf Kieselgel 150 nach vorheriger Sorption mit bzw. Beladung an Wasserdampf bei 35 °C, einem Partialdruck von 9 hPa und einem Volumenstrom von  $\dot{V}_{N_2, H_2O} = 150 \text{ ml min}^{-1}$  (bei 20 °C, 1013 hPa). Dargestellt sind die Massenverlustrate (oben) und Probenmasse (unten) als Funktion der Probentemperatur.



Vergleich der „angepassten“ Isotherme mit der aus den Daten von Askalany et al. berechneten Isotherme:

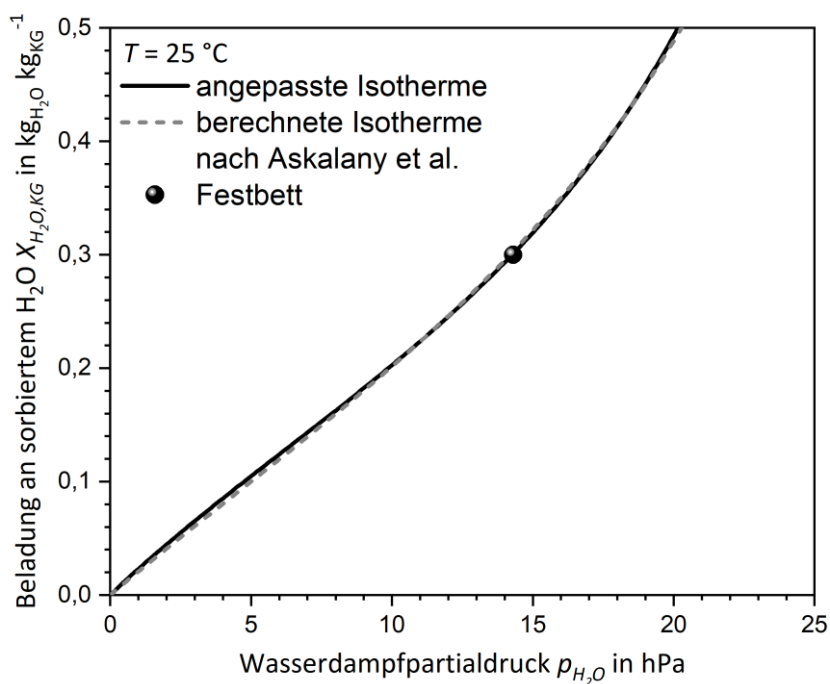


Abbildung A4.13: Gegenüberstellung der aus den GAB-Parametern von reinem [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] von Askalany et al. [90] berechneten Isotherme und der mit Gl. (5.25) auf die tatsächlich im Festbett aufgenommene Beladung an Wasserdampf normierte Isotherme gemäß Gl. (5.27) bei 25 °C.

## A.5 Ergänzungen zu Kapitel 5.4: Simulation eines technischen Festbett-Sorptionsprozesses

### Betrachtung des Einflusses der axialen Dispersion auf die simulierte Durchbruchkurve eines Sorptionsprozesses im technischen Maßstab:

Bei der Aufstellung des Differentialgleichungssystems zur Modellierung der (Ad-)Sorption im Festbett wird zunächst nicht davon ausgegangen, dass das Fluid vollkommen ideal durch die Schüttung strömt, sodass als Folge der Strömungsbewegung Dispersionseffekte auftreten. Die stoffliche Dispersion wird dabei vorwiegend durch lokale Unterschiede der Strömungsgeschwindigkeit bzw. durch Turbulenzen der Fluidströmung im Hohlraum des Zwischenpartikelvolumens hervorgerufen. Die dadurch entstehende Abweichung von einer Pfropfenströmung wird durch einen (effektiven) axialen Dispersionskoeffizienten berücksichtigt  $D_{ax}$ . Dieser setzt sich additiv aus einem mikroskopischen Anteil auf molekularer Ebene und einem makroskopischen Anteil der Dispersion aus Strömungs- und Wandeffekten etc. zusammen.

Nach VDI-Wärmeatlas gilt für den (axialen) Dispersionskoeffizienten  $D_{ax}$  einer Zufallsschüttung gleich großer Kugeln [284]:

$$\frac{D_{ax}}{D_{mol}} = \frac{D_B}{D_{mol}} + \frac{Pe_0}{2} \quad (A5.1)$$

Hier sind  $D_{mol}$  der Diffusionskoeffizient im feststofffreien Raum,  $D_B$  der Diffusionskoeffizient im Festbett und  $Pe_0$  die „molekulare“ Peclet-Zahl ( $= u_L d_{Par} D_{mol}^{-1}$ ).

Durch Umstellung von Gl. (A5.1) erhält man:

$$D_{ax} = D_B + \frac{u_L d_{Par}}{2} \quad (A5.2)$$

Aus einer „Einheitszelle“ kann der Diffusionskoeffizient im Festbett in Abhängigkeit der Bettporosität  $\varepsilon_B$  berechnet werden:

$$\frac{D_B}{D_{mol}} = 1 - \sqrt{1 - \varepsilon_B} \quad (A5.3)$$

Mit dem hier dargestellten Gleichungssystem kann für die in Kap. 5.4 beschriebenen Szenarien ( $u_L = 0,3 \text{ m s}^{-1}$  bei 35 °C (Szenario 1) bzw. bei 25 °C (Szenario 2);  $d_{Par} = 3 \text{ mm}$ ;  $\varepsilon_B = 0,4$ ) der (effektive) axiale Dispersionskoeffizient zu  $4,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bestimmt werden. Wie Abbildung A5.1 am Beispiel von unbeschichtetem Kieselgel 60 zeigt, hat dieser Wert keinen Effekt auf das Profil der simulierten Durchbruchkurve. Erst ab dem 100-fachen des bestimmten Wertes ( $4,56 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) zeigt sich der erwartete asymmetrische Einfluss der axialen Dispersion. Das stellt heraus, dass die Annahme einer idealen Pfropfenströmung für die in den Szenarien in Kap. 5.4 getroffenen Bedingungen zutrifft (d.h.  $D_{ax} \approx 0$ ).

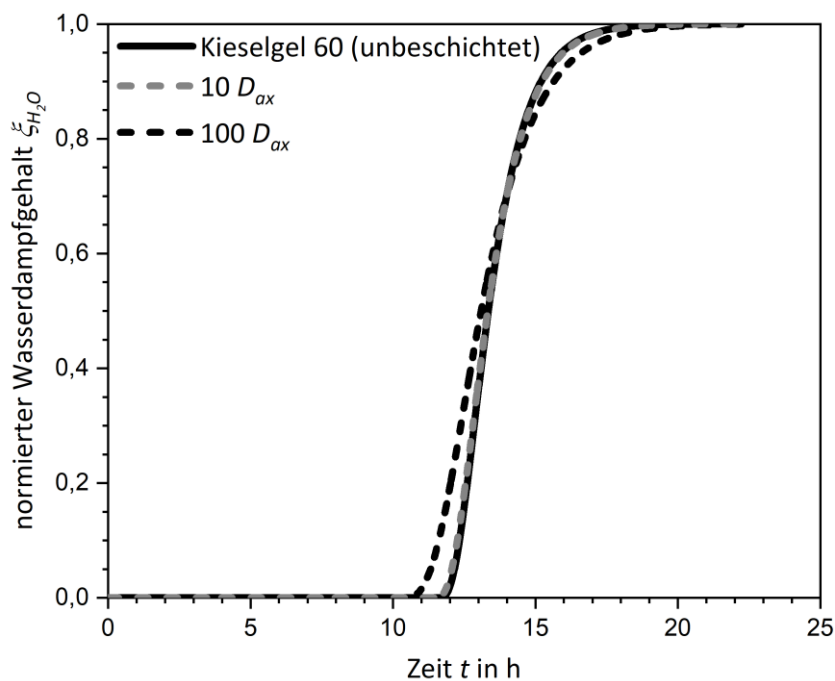


Abbildung A5.1: Einfluss des axialen Dispersionskoeffizienten  $D_{ax}$  auf die simulierte Durchbruchkurve des reinen (unbeschichteten) Kieselgel 60 aus Kap. 5.4. Die simulierte Durchbruchkurve mit dem „korrekten“ berechneten Wert von  $D_{ax}$  ( $= 4,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) liegt vollkommen mit der DBK ohne Berücksichtigung der axialen Dispersion ( $D_{ax} = 0$ ) übereinander und ist deshalb nicht eingezeichnet. Zusätzlich sind die simulierten Durchbruchkurven für den zehn- bzw. hundertfachen Wert von  $D_{ax}$  ( $= 4,56 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $4,56 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) eingetragen.

Wasserdampfsorptionisothermen von reinem (unbeschichteten) Kieselgel 150 und seiner Beschichtung mit einer IL-Beladung von  $0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$ :

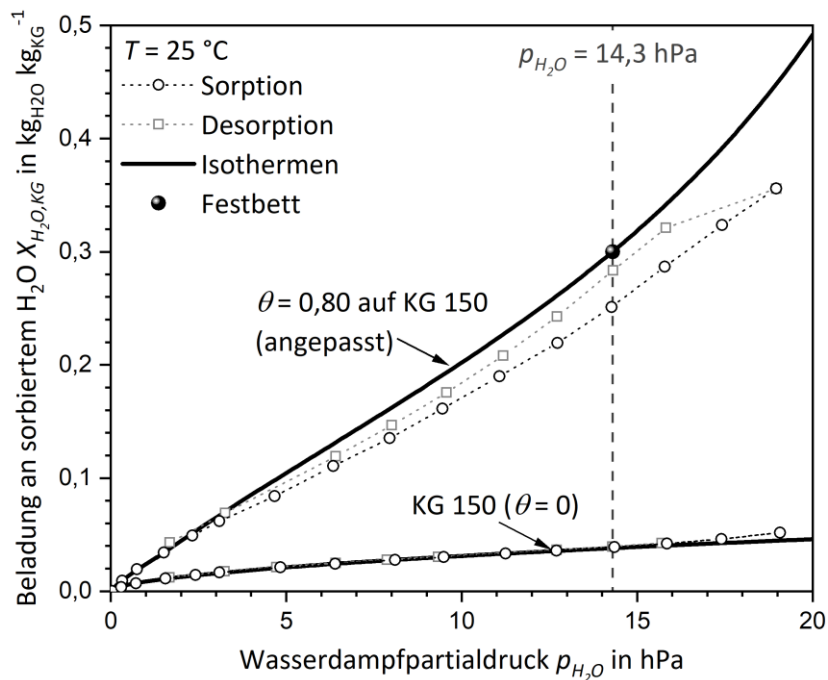


Abbildung A5.2: Messdaten und Isothermen der Wasserdampfsorption von unbeschichtetem Kieselgel 150 ( $\theta = 0$ ) und seiner Beschichtung mit einer IL-Beladung von  $0,80 \text{ kg}_{\text{IL}} \text{ kg}_{\text{KG}}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$ . Zusätzlich ist für das SILP-Material die in den Festbettversuchen bestimmte Sättigungsmassenbeladung an Wasserdampf (Kap. 5.3.3.9) und der angenommene Betriebspunkt ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 14,3 \text{ hPa}$ ) des zweiten Szenarios in Kap. 5.4 eingezeichnet. Die Isotherme des SILP-Materials wurde mit Gl. (5.25) auf die tatsächlich im Festbettversuch aufgenommene Beladung angepasst.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Florian Rudolf Radakovitsch  
Geburtsdatum: 16.11.1990  
Geburtsort: Neuendettelsau  
Nationalität: deutsch

## Schulbildung

09/2001 – 07/2007 Markgraf-Georg-Friedrich-Realschule Heilsbronn, Mittlere Reife  
09/2007 – 07/2009 Staatliche Fachoberschule Ansbach, Fachhochschulreife  
09/2009 – 07/2010 Staatliche Fachoberschule Erlangen, Fachgebundene Hochschulreife

## Studium

10/2010 – 03/2014 Studium der Energietechnik, Bachelor of Science  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
04/2014 – 07/2016 Studium der Energietechnik, Master of Science  
Studienrichtung: Verfahrenstechnik der Energiewandlung  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

## Berufstätigkeit

08/2016 – 02/2020 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (CVT), Universität Bayreuth  
(Lehrstuhlinhaber: Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess)  
seit 08/2020 Projektingenieur für Verfahrens- und Maschinentechnik,  
**enpros consulting GmbH**